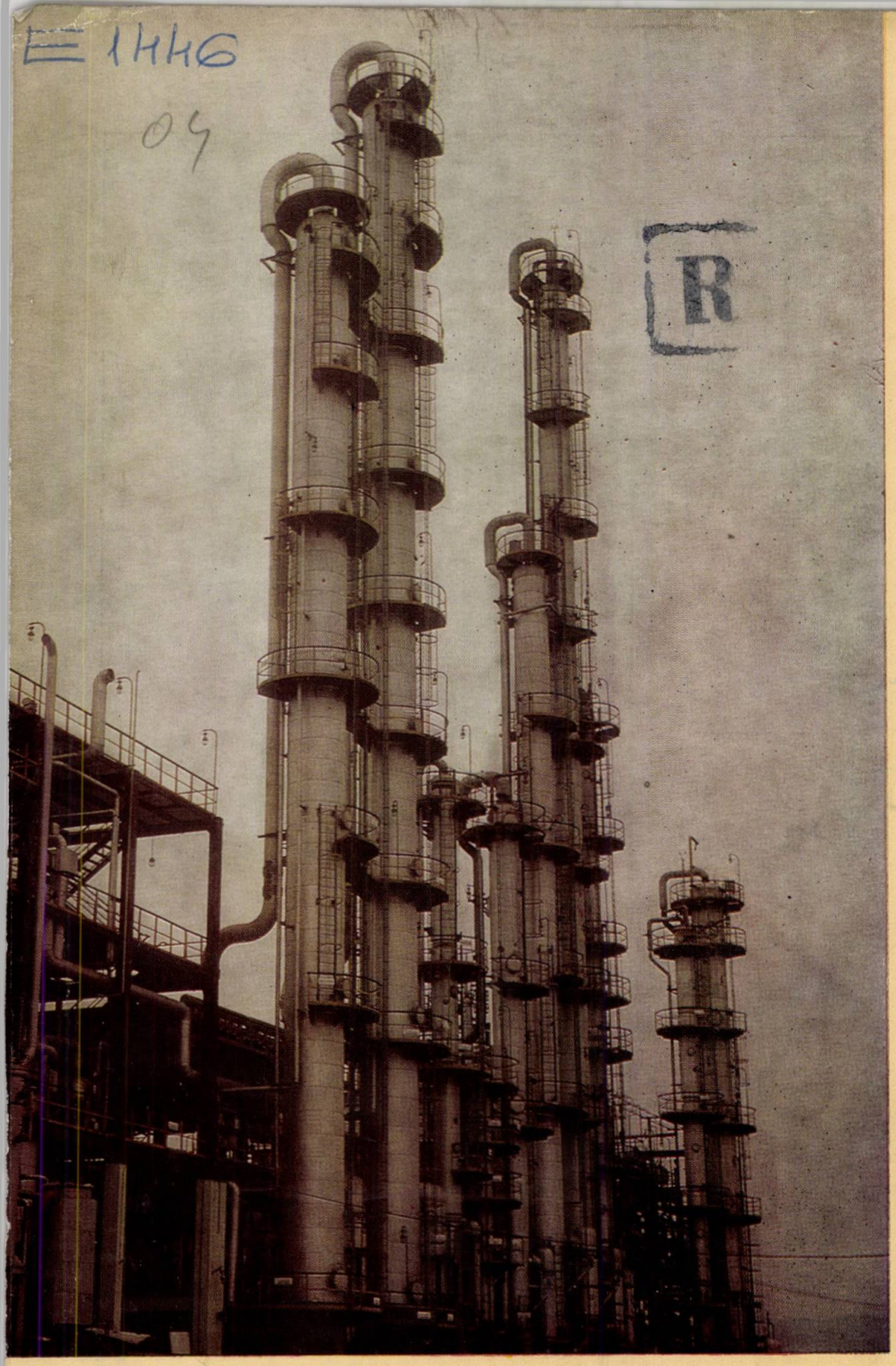
E 1446
04



R

REFERATIVA

1

IANUARIE 1970
Vol. 21 p. 1—64
BUCUREȘTI
ROMÂNIA

REVISTA DE CHIMIE

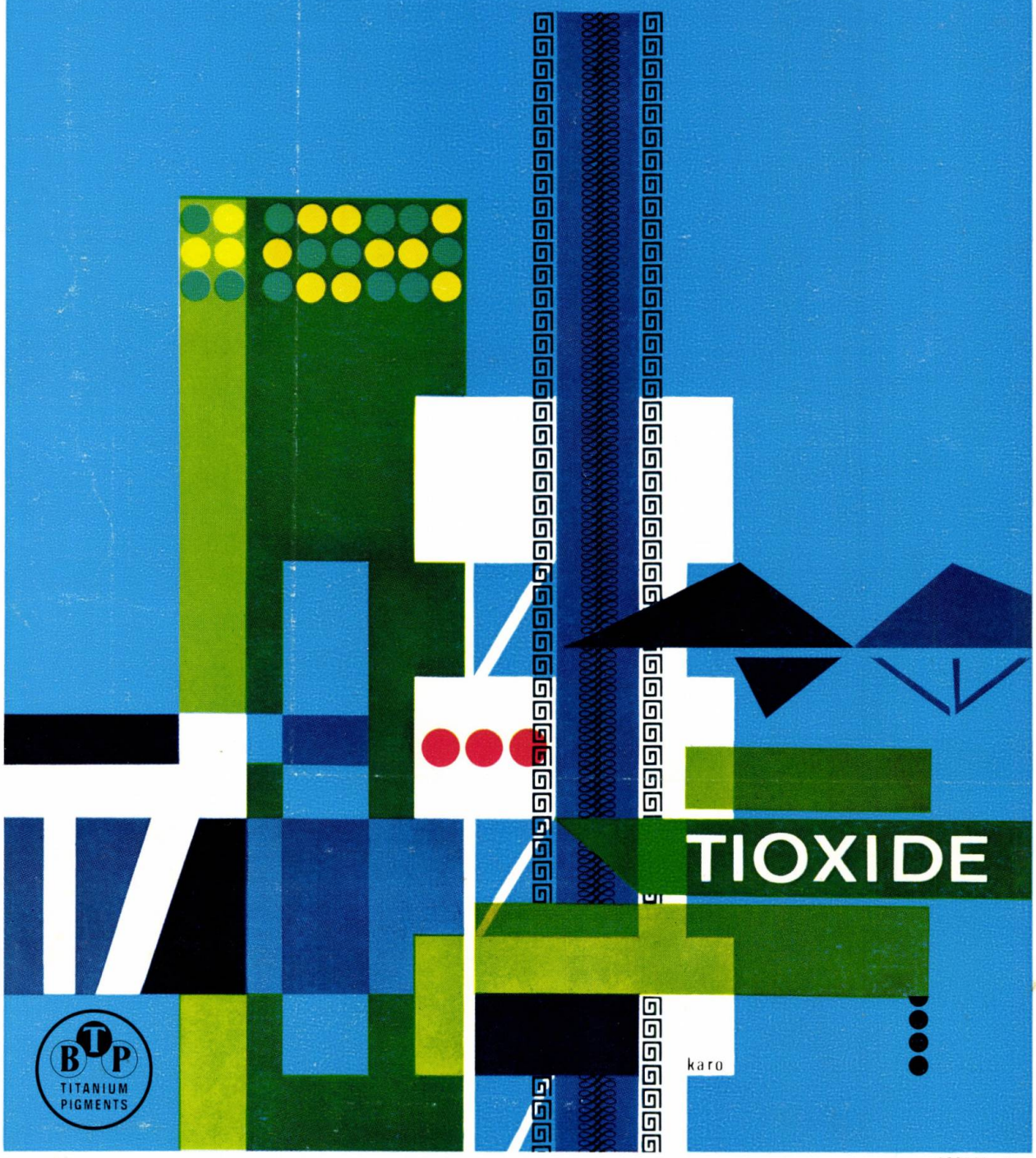
BTP ARE IN VEDERE VIITORUL

In industriile de vopseluri, de materiale plastice, industria de hîrtie, cauciuc, fibre, cerneluri, se obțin cu TIOXIDE culori mai vii și nuanțe mai clare, precum și o înălbire superioară.

Cercetările experimentale ale chimiștilor și fizicienilor din cadrul BTP vor duce la elaborarea noilor tipuri de pigmenți TIOXIDE și realizarea unor noi performanțe de către producătorii industriali care le vor folosi.

British Titan Products

COMPANY LIMITED · 10 STRATTON STREET · LONDON · ENGLAND



190RM – 4A

- 1446

Nr. 1
IANUARIE
VOL. 21
1 9 7 0

REVISTA DE CHIMIE

ORGAN AL MINISTERULUI
INDUSTRIEI CHIMICE
ŞI AL CONSILIULUI NAŢIONAL
AL INGINERILOR ŞI TEHNICIENILOR
DIN REPUBLICA SOCIALISTĂ ROMÂNIA

Cuprins

* * *	1—2	**Industria chimică din România pe calea unor noi progrese**
I. DULDNER, A. WEIDENBÄCHER, A. BUZAŞ, S. ŞERBAN şi E. MAZANEK	3—7	**Unele aspecte ale termodinamicii şi cineticii sintezei etanolaminelor**
A. IONESCU, A. DINU şi M. IONESCU	9—11	**Studiul proprietăţilor electronice ale catalizatorilor oxizi metalici prin efectul Seebeck**
H. SANIELEVICI, J. REICHEL şi L. FLORU	13—19	**Noi coloranţi derivaţi ai acidului bromaminic. II. Contribuţii la problemele relaţiei dintre structură — culoare la unii coloranţi derivaţi ai acidului bromaminic**
L. CUMPĂNAŞU şi M. BURNEI	23—25	**Contribuţii la obţinerea stibiului de înaltă puritate. Topirea zonară a stibiului**
C. BEJAN şi E. RUCKENSTEIN	27—32	**Studiul unor factori care influenţează transferul de masă în prezenţa substanţelor capilar active**
I. BOŢA	33—38	**Recuperarea căldurii reziduale din procesele tehnologice ale industriei azotului şi acidului sulfuric**
G. DEIXNER	39—42	**Probleme generale ale controlului de calitate în industria chimică şi ale pregătirii cadrelor pentru acest domeniu**
GR. POPA şi I. PARALESCU	43—45	**Acidul molibdogermanic şi coloranţii organici bazici. II. Determinarea spectrofotometrică a germaniului cu astrazon roz F.G.**
W. KRAFT	46—53	**Studii de optimizare privind activitatea productivă a întreprinderilor chimice**

SCURTE COMUNICĂRI

GH. POPESCU şi M. DURA: *Metodă pentru determinarea cianului din apele reziduale* p. 7

GR. TEODORESCU şi R. CĂTUNEANU: *Metode de dozare a cadmiului* p. 12

L. CATON, I. HERINEAN şi I. AXINTE: *Determinarea complexometrică a unor microcantităţi de zinc în prezenţa mai multor ioni străini* p. 20—21

CRONICĂ

22

AM REŢINUT PENTRU DUMNEAVOASTRĂ

54—59

DOCUMENTARE

60—64

RECENZII

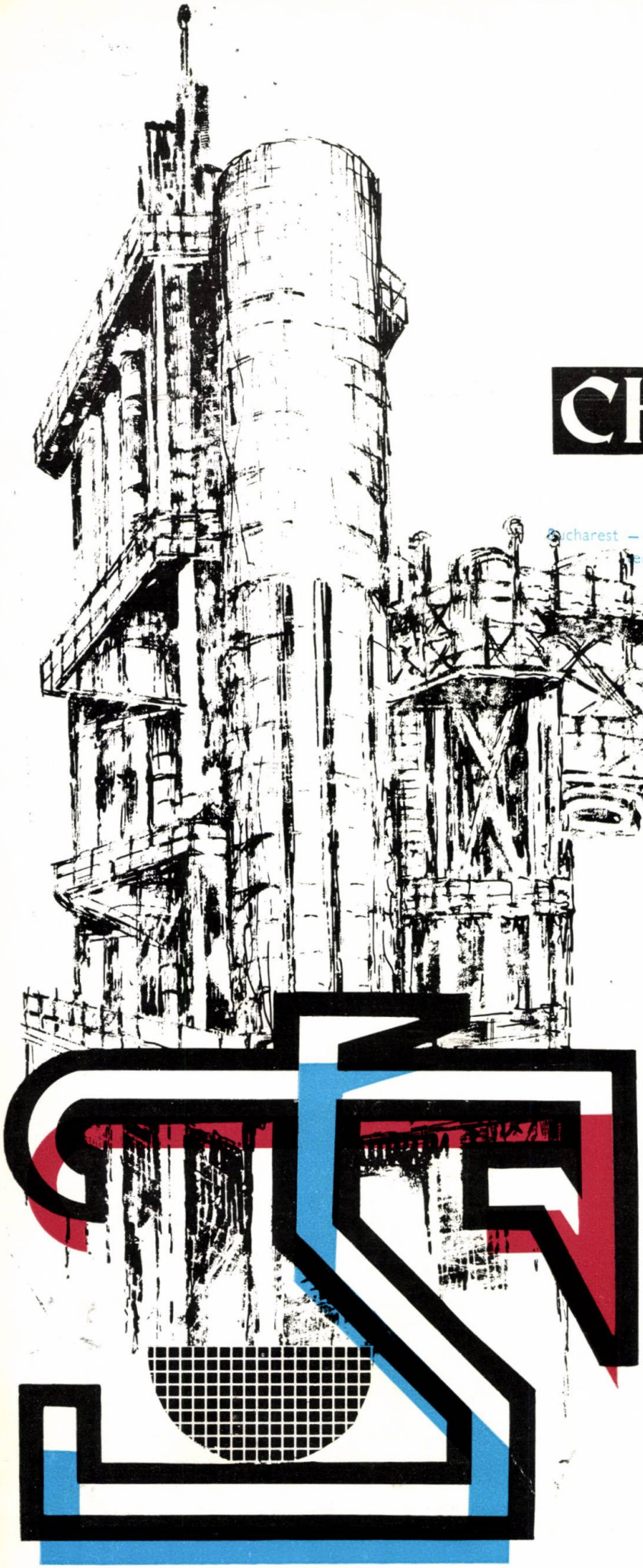
26

COMITETUL DE REDACŢIE
AL REVISTEI DE CHIMIE

Dr. ing. **I. Moldovan**, redactor responsabil, ing. **Edith Beral**, prof. dr. docent ing. **E. Bratu**, membru corespondent al Academiei Republicii Socialiste România, Laureat al Premiului de Stat, conf. ing. **A. Constantinescu**, ing. **F. Cuiban**, ing. **A. Diaconescu**, acad. prof. dr. **C. Drăgulescu**, ing. **D. Goidea**, ing. **G. Manolescu**, acad. prof. dr. docent ing. **C. D. Nenițescu**, Laureat al Premiului de Stat, prof. dr. docent **I. V. Nicolescu**, ing. **P. Olteanu**, ing. **B. Roşca**, prof. dr. docent ing. **G. C. Suciu**, membru corespondent al Academiei Republicii Socialiste România, Laureat al Premiului de Stat, ing. **I. Velea**, prof. dr. docent ing. **M. Zapan**

Redactor
ing. **Nelia Mihăilă**

Fotografia de pe copertă reprezintă Combinatul chimic—Rîmnicu-Vîlcea



CHIMIMPORT
BUCUREȘTI

CHIMIMPORT

Bucharest – Romania, 10, Republicii Blvd. P.O.B. 525 telex 184, 185; telephone 16.06.36 Cables CHIMIMPORT – Bucharest

EXPORTS:

Inorganic substances: sodium bicarbonatex, ammonium sulphate, ammonium bicarbonate, calcium chloride, aluminium chloride, aluminium sulphate, sodium tripolyphosphate, tribasic lead sulphate, borax, sodium hexamethaphosphate, trisodium phosphate, sodium sulphite, cuprous chloride, silver nitrate, magnesium carbonate, magnesium oxide.

Solvents: acetone, acetonitrile, octanol, trichloroetylene, butanol, isobutanol, methanol, methylene chloride ethylene glycol, ethyl glycol, chloroform.

Intermediates for the organic synthesis industry: aniline, betanaphtol, synthetic phenol, salicylic acid, caprolactam, urea, acrylonitrile, dimethylterephtalate, 2-ethylhexanol, sodium cyanide.

Organic acids: acetic acid, synthetic fatty acids (cuts C 19-C22 and over C22).

Organic dyestuffs: for the textile, leather and paper industry, and other uses.

Synthetic rubbers and Carbon blacks: CAROM (R) synthetic rubber (butadiene styrene type), carbon blacks CARBOMET S(MPC), FURNAL R 300 (FF), REBONEX-H(HAF) and ISAF.

Tyres and Tubes: DANUBIANA and VICTORIA brands.

Plastic materials and auxiliaries: polyvinyl acetate, copolymer ethylene-vinyl acetate, polyvinyl chloride obtained by polymerization in emulsion and suspension, high pressure polyethylene, polystyrene for general purposes and high impact, tribasic lead sulphate, dioctyl phtalate (plasticizers).

Lacquers & Paints: nitro and alkyd-resin enamels, oil paints, nitro varnishes and polyester resin, lacquers for furniture, baking enamels, interior-exterior flat paints, in water soluble primers.

Fertilizers: ammonium nitrate, urea, superphosphate, compound fertilizers, calcium ammonium nitrate.

Farming Pesticides: insecticides on basis of dichlordiphenyl, trichloroethane and hexachlorocyclohexane, fungicides on basis of mercury salts, 2,4 D (weed-killer).

Pharmaceuticals: salicylic acid, acetosalicylic acid, salicylates, sodium benzoate, barium sulphate (pro Roentgen), antibiotics, GEROVITAL H_3, chemical reagents etc.

Catalysts: — to manufacture Vinyl acetate monomer; — for the polymerization of acrylonitril; — for the hydrogenation of crotonaldehyde in butanol.

CONTENTS

* * * The chemical industry of Romania on the path towards new progress .. 1

I. DULDNER, A. WEIDENBÄCHER, A. BUZAŞ, S. ŞERBAN, E. MAZANEK

Some aspects of the thermodynamics and kinetics of the ethanolamine synthesis.. 3

A. IONESCU, A. DINU, M. IONESCU

The utilization of the Seebeck effect in studying the electronic properties of metallic oxide catalysts 9

H. SANIELEVICI, J. REICHEL, L. FLORU

New dyes from the bromaminic acid. II. Contributions to the structure-colour relation problems in some dyes derived from the bromaminic acid..... 13

L. CUMPĂNAŞU, M. BURNEI

Contributions to the obtention of high-purity stibium. The zonal melting of stibium 23

C. BEJAN, E. RUCKENSTEIN

Studying some factors that influence the mass transfer in the presence of capillary-active substances 27

I. BOŢA

The recovery of residual heat from the technological processes of nitrogen and sulphuric acid industry 33

G. DEIXNER

Some general problems of quality control and personal training in the chemical industry 39

GR. POPA, I. PARALESCU

The molybdogermanic acid and the basic organic dyes. II. The spectrophotometric determination of germanium with astrozone rose F.G. 43

W. KRAFT.

Optimizing studies concerning the productive activity of chemical enterprises. 46

BRIEF REPORTS

GH. POPESCU, M. DURA

A method of determining the cyanogen in the residual waters 7

GR. TEODORESCU, R. CĂTUNEANU

A cadmium determination method.. 12

L. CATON, I. HERINEAN, I. AXINTE

The complexometric determination of some zinc microquantities in the presence of several alien ions 20

I. Duldner, A. Weidenbächer, A. Buzaş, S. Şerban, E. Mazanek: **Some aspects of the thermodynamics and kinetics of the ethanolamine synthesis**

The synthesis of ethanolamines from ethylene oxide and ammonia takes place by a system of simultaneous and consecutive 2-nd order reactions.

The paper presents some aspects of the thermodynamic and kinetic study carried out in order to substantiate from the theoretical viewpoint the technological works and to obtain the data required for the industrial-scale transposition of the experimental installation.

Rev. Chim. **21**, 1970, nr. 1, p. 3
D.C. 547.233'262

A. Ionescu, A. Dinu, M. Ionescu: **The utilization of the Seebeck effect in studying the electronic properties of metallic oxide catalysts**

The paper describes the possibilities of calculating the concentration of the different load carriers in a semiconductor oxide as a function of the energetic position of the Fermi level. The determination of the Fermi level on the basis of the Seebeck effect in oxides with catalytic properties which do not present network cations has also been attempted. An original installation which allows the successive measuring of both the thermoelectric effect and electric conductibility of some pelleted samples of oxyde catalysts is described.

Rev. Chim. **21**, 1970, nr. 1, p. 9
D.C. 66.097.3

C. Bejan, E. Ruckenstein: **Studying some factors that influence the mass transfer in the presence of capillary-active substances**

The mass transfer in the case of the extraction of acetic acid from benzene drops in an aqueous solution of capillary-active substance has been studied in order to obtain some information concerning: the effect of the capillary-active substance concentration; the end effect in the presence of capillary active substances; the effect of filling in the extraction column; the effect of the drop generating frequency; the effect of capillary-active substance mixtures.

The studies have shown:

The existence of a critical concentration of capillary-active substance for which the mass transfer is maximum.

The existence was also found of a critical concentration (differing from the first) for which the diameter of the drop is maximum.

The end effect is reduced by the presence of the capillary-active substance. The effect of the filling in the extraction column is to increase the extraction yield so that the latter is little influenced by the presence of the capillary-active substance.

The drop frequency only influences the extraction in columns without filling. A critical value of the frequency was found at whicy the yield is minimum.

The mixtures of capillary-active substances produce o stronger reduction in the extraction yield than a single capillary-active substance.

Rev. Chim. **21**, 1970, nr. 1, p. 27
D.C. 661.185:65.015.23

I. Boţa: **The recovery of residual heat form the technological processes of nitrogen and sulphuric acid industry**

The results obtained for a series of products and the problems associated with different manufacturing technologies are given. Although the paper only deals with recoveries from the manufacturing technologies of ammonia, nitric and sulphuric acids, the observations are applicable to most technologies in which residual heats occur at high temperatures.

Rev. Chim. **21**, 1970, nr. 1, p. 33
D.C. 661.5.661.25:66.012.32

Gr. Popa, I. Paralescu: **The molybdogermanic acid and the basic organic dyes. II. The spectrophotometric determinaton of germanium with astrozone rose F.G.**

Following a study of the interaction between the molybdogermanic acid and the astrazon rose FG, the conditions of the Ge spectrophotometric determination by this reagent and the composition and stability of the resulting component are demonstrated.

Rev. Chim. **21**, 1970, nr. 1, p. 43
D.C. 543.42.062:546.77

СОДЕРЖАНИЕ

* * * **Химическая промышленность Румынии на пути все нового развития 1**

И. ДУЛДНЕР, А. ВАЙДЕНБЕКЕР, А. БУЗАШ, С. ШЕРБАН, Е. МАЗАНЕК
Ряд аспектов по термодинамике и кинетике синтеза эталонаминов 3

А. ИОНЕСКУ, А. ДИНУ, М. ИОНЕСКУ
Применение эффекта Зеебек в изучении электронных свойств окислительных металлических катализаторов 9

Х. САНИЕЛЕВИЧ, Ж. РЕЙХЕЛ, Л. ФЛОРУ
Новые красители бромаминиевой кислоты. II. К вопросу проблемы отношения между структурой-окраской у ряда производных красителей бромаминовой кислоты 13

Л. КУМПЭНАШУ, М. БУРНЕЙ
К вопросу получения стибия высокой чистоты. Зонарное плавление стибия 23

К. БЕЖАН, Е. РУКЕНШТЕЙН
Изучение ряда факторов которые влияют на перемещение масс в присутствии капиллярно-активных веществ 27

И. БОЦА
Рекуперация остаточной теплоты из технологических процессов производства азота и серной кислоты 33

Г. ДЕЙКСНЕР
Ряд общих вопросов по качественному контролю в химической промышленности и по подготовке кадров в этой отрасли 39

Гр. ПОПА, И. ПАРАЛЕСКУ
Молибдогерманновая кислота и органощолочные красители. II Спектрофотометрическое определение германия розовым астразоном 43

В. КРАФТ
Изучения по оптимизации производственной деятельности химических предприятии 46

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Г. ПОПЕСКУ, М. ДУРА
Метод по определению циана в остаточных водах 7

Гр. ТЕОДОРЕСКУ, Р. КЭТУНЯНУ
Метод по дозированию кадмия 12

Л. КАТОН, И. ХЕРИНЯН, И. АКСИНТЕ
Комплексометрическое определение ряда микроколичеств цинка в присутствии многочисленных чужих ионов 20

И. Дулднер, А. Вайденбекер, А. Бузаш, С. Шербан, Е. Мазанек: **Ряд аспектов по термодинамике и кинетике синтеза этаноламинов.**

Синтез этаноламинов из окиси этилена и аммиака проходит в одновременной и последовательной реакции II-го порядка. В настоящей работе приводится ряд аспектов термодинамического и кинетического изучения проведенного с целью изучения обоснования с теоретической точки зрения технологических работ и получения данных необходимых для внедрения их в промышленном маштабе для опытной установки

Rev. Chim. **21,** 1970, nr. 1. p. 3
Д.К 547.233'262

А. Ионеску, А. Дину, М. Ионеску: **Применение эффекта Зеебек в изучении электронных свойств окислительных металлических катализаторов**

В работе приводят вовзможности по расчету концентрации различных носителей нагрузок в полупроводниковой окиси в зависимости от энергетической позиции уровня Ферми. Изучается также вопрос определения Уровня Ферми на основе эффекта Зеебек на окисях с каталитическими свойствами, которые не представляют взаимного наслоения энергетических уровней катионов сети. В работе описывается оригинальная установка которая дает возможность последовательного измерения термоэлектрического эффекта, а также и электрической проводимости ряда пастилированных проб окислительных катализаторов.

Rev. Chim. **21,** 1970, nr. 1. p. 9
Д.К. 66.097.3

К. Бежан, Е. Рукенштейн: **Изучение ряда факгоров которые влияют на перемещение масс в присутствии капиллярно-активных веществ**

Изучали перемещение масс в случае экстрагирования уксусной кислоты из капель бензена в водном растворе капиллярно активного вещества, с целью получения информации по эффекту концентрации капиллярно активного вещества; конечного эффекта в присутствии капиллярно-активных веществ; эффект наполнителя в экстракционной колонке; эффект частоты образования капель; эффект смесей капиллярно-активных веществ. Констатировали следующее: Наличие критической концентрации капиллярно-активного вещества, для которой перемещение масс является минимальным. Также наличие критической концентрации (отличающейся от первой), для которой диаметр отделяющейся капли является максимальным. Конечный эффект понижается от присутствия капиллярно-активного вещества Эффект наполнителя в экстракционной колонке имеет целью увеличить выход экстрагирования таким образом чтобы на него не слишком влияло присутствие капиллярно-активного вещества. Частота капель влияет на экстрагирование только в колонке без наполнителей, т.к. существует критическая величина частоты для которой выход является минимальным. Смеси капиллярно-активных веществ производят более чувствительное понижение выхода экстрагирования чем одно капиллярно-активное вещество.

Rev. Chim. **21,** 1970, nr 1. p. 27
Д.К. 661.185:66.015.23

И. Боца: **Рекуперация остаточной теплоты из технологических процессов производства азота и серной кислоты.**

В статье указываются для ряда производств полученные результаты и проблемы которые, возникают параллельно в отношении рекуперационных установок. Несмотря на то что статья относится только к рекуперации из технолоии производства аммиака, азотной и серной кислот эти вопросы могут быть ассимилированы и применены почти для всех технологии где появляется остаточная теплота на уровне высокой температуры.

Rev. Chim. **21,** 1970, nr. 1. p. 33
Д.К. 661.5:661.25:66.012.32

Гр. Попа. И. Паралеску: **Молибдогерманновая кислота и органощолочные краснтели II. Спектрофотометрическое определение германия розовым астразоном.**

Исучая реакцию между молибдогерманновой кислотой с астрадоном роз, ФГ были наидены услови спектрофотометрического определения **Ge** с реактивом, состав и устоичивостя комплекса.

Rev. Chim. **21,** 1970, nr. 1. p. 43
Д. К. 543.42.062:546.77

INHALT

*** * * Die Chemische Industrie aus Rumänien, auf dem Weg neuer Fortschritte** 1

A. DULDNER, A. WEIDENBÄCHER, A. BUZAŞ, S. ŞERBAN, E. MAZANEK

Einige Aspekte der Thermodynamik und Kinetik der Synthese der Äthanolamine 3

A. IONESCU, A. DINU, M. IONESCU

Verwendung des Seebeck-Effekts bei der Untersuchung der elektrischen Eigenschaften der metallischen Oxydkatalysatoren 9

H. SANIELEVICI, J. REICHEL, L. FLORU

Neue Farbstoffe Bromaminsäure. II. Beiträge zum Problem der Beziehung zwischen Gefüge und Farbe bei einigen von der Bromaminsäure abgeleiteten Farbstoffen 13

L. CUMPĂNAŞU, M. BURNEI

Beiträge zur Gewinnung hochreinen Antimoniums. Zonale Schmelzung des Antimons 23

C. BEJAN, E. RUCKENSTEIN

Untersuchung einiger Faktoren, die die Massenübertragung in Anwesenheit kapillaraktiver Substanzen beeinflussen 27

I. BOŢA

Wiedergewinnung der Rückstandwärme in den technologischen Prozessen der Stickstoff- und Schwefelsäureindustrie 33

G. DEIXNER

Einige allgemeine Probleme der Gütekontrolle in der Chemieindustrie und der Ausbildung von Fachkräften in diesem Bereich 39

GR. POPA, I. PARALESCU

Germaniummolybdänsäure und die basisch-organische Farbstoffe. II. Spektrophotometrische Bestimmung des Germaniums mit rosa Astrazon F.G...... 43

W. KRAFT

Studien zur Optimalgestaltung der produktivtätigkeit in den Chemiebetrieben 46

KURZREFERATE

GH. POPESCU, M. DURA

Verfahren zum Nachweis des Zyans im Abwasser 7

GR. TEODORESCU, R. CĂTUNEANU

Dosierungsverfahren des Kadmiums 12

L. CATON, I. HERINEAN, I. AXINTE

Komplexometrischer Nachweis mikrometrischer Zinkmengen in Anwesenheit mehrerer fremder Ione 20

I. Duldner, A. Weidenbächer, A. Buzaş, S. Şerban, E. Mazanek: **Einige Aspekte der Thermodynamik und Kinetik der Synthese der Äthanolamine**

Die Synthese der Äthanolamine aus Äthylenoxyd und Ammoniak erfolgt durch ein System gleichzeitiger und aufeinanderfolgender Reaktionen zweiter Grösse.
Die Verfasser beleuchten einige Aspekte der thermodynamischen und kinetischen Untersuchung im Hinblick auf die theoretische Begründung der technologischen Arbeiten und der Ermittlung notwendiger Angaben für die Übertragung der Versuchsanlage auf industriellem Masstab.

Rev. Chim. **21**, 1970, nr. 1, p. 3
D.K. 547.233'262

A. Ionescu, A. Dinu, M. Ionescu: **Verwendung des Seebeck-Effekts bei der Untersuchung der elektrischen Eigenschaften der metallischen Oxydkatalysatoren**

Die Verfasser weisen auf die Möglichkeit hin, die Konzentration verschiedener Spannungsträger in einem Halbleiteroxyd im Verhältnis zur energetischen Stellung des Fermi-Niveaus zu berechnen. Desgleichen wird das Problem der Bestimmung des Fermi-Niveaus auf Grund des Seebeck-Effekts bei Oxyden mit katalytischen Eigenschafen, behandelt, die keine gegenseitige Überlagerung der energetischen Niveaus der Netzkationen aufweisen.
Die Arbeit umfasst ferner die Beschreibung einer neuartigen Anlagen die ein aufeinanderfolgendes Messen sowohl der thermoelektrischen Effekts als auch der elektrischen Leitfähigkeit einiger pastillierten Proben oxydischer Katalysatoren gestattet.

Rev. Chim. **21**, 1970, nr. 1. p. 9
D.K. 66.097.3

C. Bejan, E. Ruckenstein: **Untersuchungen einiger Faktoren, die die Massenübertragung in Anwesenheit kapillaraktiver Substanzen beeinflussen**

Die Verfasser untersuchen die Massenübertragung bei der Gewinnung der Essigsäure aus Benzol tropfen in einer wässrigen Lösung kapillaraktiver Substanz, im Hinblick auf die Ermittlung von Informationen im Zusammenhang mit der Wirkung der Konzentration der kapillaren Substanz, dem Endeffekt in Anwesenheit kapillaraktiver Substanzen, mit der Wirkung einer Füllung in der Extraktions kolonnen, der Wirkung der Bildungshäufigkeit der Tropfen und der Wirkung der Gemische kapillaraktiver Substanzen.
Dabei wurde festgestellt:
Das Vorhandensein einer kritischen Konzentration der kapillaraktiven Substanz, bei der die Massenübertragung minimal ist, sowie das Vorhandensein einer kritischen Konzentration (die sich von der Esteren unterscheidet), bei der der Durchmesser des sich lösenden Tropfens maximal ist. Der Endeffeekt ist durch das Vorhandensein der kapillaraktiven Substanzen herabgesetzt. Die Wirkung der Füllung der Extraktionskolonne is darauf ausgerichtet, die Extraktionsausbeute zu erhöhen, damit diese, durch das Vorhandensein kapillaraktiver Substanzen nur gering beeinflusst wird.
Die Häufigkeit der Tropfen beeinflusst bloss die Extraktion in ungefüllten Kolonnen, wobei ein kritischer Häufigkeitswert besteht, bei dem die Ausbeute minimal ist.
Die Gemische kapillaraktiver Substanzen bewirken eine stärkere Senkung der Extraktionsausbeute als eine einzige kapillaraktive Substanz.

Rev. Chim. **21**, 1970, nr. 1. p. 27
D.K. 661.185:66.015.23

I. Boţa: **Wiedergewinnung der Rückstandwärme in den technologischen Prozessen der Stickstof und Schwefelsäureindustrie**

Für eine Reihe von Herstellungsprozessen werden die an Rückgewinnungsanlagen erzielten Ergebnisse und die dabei auftauchenden Probleme behandelt.
Obwohl der Verfasser sich nur auf die Rückgewinnungen in den Fertigungsprozessen des Stickstoffs, der Salpetersäure und der Schwefelsäure bezieht, sind die dabei behandelten Probleme für fast alle Technologien gültig, bei denen Abwärme in hohen Temperaturbereichen anfällt.

Rev. Chim. **21**, 1970. nr. 1, p. 33
D.K. 661.5:661.25:66.012.32

Gr. Popa, I. Paralescu. **Die germaniummolybdänsäure und die basisch-organische Farb stoffe (II) Spektrophotometrishe Bestimmung des Germaniums mit rosa Astrazon F. G.**

Bei einer Untersuchung der gegenseitigen Wirkung zwischen der Germaniummolybdänsäure und dem rosa Astrazon FG die Bedingungen der spektrophotometrischen Bestimmung des Ge mit diesem Reagens und die Komposition und Stabilität der ausgebildeten Verbindung wurden festgestellt.

Rev. Chim. **21**, 1970, nr. 1 p. 43
D.K. 543.42.062:546.77

SOMMAIRE

* * * **L'industrie chimique de la Roumanie en voie d'obtenir de nouveaux progrès** 1

I. DULDNER, A. WEIDENBÄCHER, A. BUZAŞ, S. ŞERBAN, E. MAZANEK

Certains aspects concernant la thermodynamique et la cinétique de la synthèse des éthanolamines 3

A. IONESCU, A. DINU, M. IONESCU

L'utilisation de l'effet Seebeck dans l'étude des propriétés électroniques des catalyseurs oxydes métalliques..... 9

H. SANIELEVICI, J. REICHEL, L. FLORU

Nouveaux colorants de l'acide bromaminique. II. Contributions aux problèmes de la relation structure-couleurs chez certains colorants dérivés de l'acide bromaminique 13

L. CUMPĂNAŞU, M. BURNEI

Contributions à l'obtention de l'antimoine de haute pureté. La fonte zonale de l'antimoine 23

C. BEJAN, E. RUCKENSTEIN

L'étude de certains facteurs qui influencent le transfert de masse en présence des substances capillaire-actives 27

I. BOŢA

La récupération de la chaleur résiduelle des processus technologiques de l'industrie de l'azote et de l'acide sulfurique .. 33

G. DEIXNER

Certains problèmes généraux du contrôle de la qualité dans l'industrie chimique et de la préparation des cadres dans le même domaine 39

GR. POPA, I. PARALESCU

L'acide molybdogermanique et les colorants organiques basiques. II. La détermination spectrophotométrique du germanium avec astrozone rose F.G. 43

W. KRAFT

Etudes d'optimisation concernant l'activité productive des entreprises chimiques. 46

BRÈVES COMMUNICATIONS

GH. POPESCU, M. DURA

Méthode pour la détermination du cyanogène des eaux résiduelles 7

GR. TEODORESCU, R. CĂTUNEANU

Méthode du dosage de cadmium.. 12

L. CATON, I. HERINEAN, I. AXINTE

La détermination complexométrique de certaines microquantités de zinc en présence de plusieurs cations étrangers 20

I. Duldner, A. Weidenbächer, A. Buzaş, S. Şerban, E. Mazanek: **Certains aspects concernant la thermodynamique et la cinétique de la synthèse des éthanolamines**

La synthèse des éthanolamines à partir de l'oxyde d'éthylène et de l'ammoniac a lieu par un système de réactions simultanées et consécutives de l'ordre II. L'article présente certains aspects de l'étude thermodynamique et cinétique, effectuée en vue d'établir les fondements théoriques des travaux technologiques et d'obtenir les données requises pour la transposition à l'échelle industrielle de l'installation expérimentale.

Rev. Chim. **21**, 1970 nr. 1, p. 3
C.D. 547.233'262

A. Ionescu, A. Dinu, M. Ionescu: **L'utilisation de l'effet Seebeck dans l'étude de propriétés électroniques des catalyseurs oxydes métalliques**

L'article présente les possibilités de calculer la concentration des différents porteurs de charge dan un oxyde semi-conducteur, en fonction de la position énergétique du niveau Fermi. On y discute éga lement la détermination du niveau Fermi sur la base de l'effet Seebeck chez les oxydes aux propriétés catalytiques, qui ne présentent pas des superpositions réciproques des niveaux énergétiques des cations du réseau. On décrit une installation originale qui permet le mesurage successif autant de l'effet thermoélectrique que de la conductibilité électrique de certains échantillons pastillés de catalyseurs oxydes.

Rev. Chim. **21**, 1970, nr. 1, p. 9
C.D. 66.097.3

C. Bejan, E. Ruckenstein: **L'étude de certains facteurs qui influencent le transfert de masse en présence des substances capillaire-actives**

On a étudié le transfert de masse dans le cas de l'extraction de l'acide acétique des gouttes de benzène dans une solution aqueuse de substance capillaire active, en vue d'obtenir des informations sur: l'effet de bout en présence des substances capillaire-actives; l'effet d'un remplissage dans la colonne d'extraction; l'effet de la fréquence des gouttes; l'effet des mélanges de substance capillaire-active.
Les études ont permis de constater:
L'existence d'une concentration critique de substance capillaire active pour laquelle le transfert de masse est minimum. On a également constaté l'existance d'une concentration critique (différente de la première), pour laquelle le diamètre de la goutte qui se détache est maximum. L'effet de bout est réduit par la présence de la substance capillaire active. L'effet du remplissage dans la colonne d'extraction est d'accroître le rendement de l'extraction de sorte que celle-ci est peu influencée par la présence de la substance capillaire-active. La fréquence des gouttes influence seulement l'extraction dans les colonnes sans remplissage. On a trouvé une valeur critique de la fréquence à laquelle le rendement est minimum. Les mélanges de substances capillaire-acitves produisent [une] plus forte diminution du rendement d'extraction qu'une seule substance capillaire-active.

Rev. Chim. **21**, 1970, nr. 1, p. 27
C.D. 661.185:66.015.23

I. Boţa: **La récupération de la chaleur résiduelle des processus technologiques de l'industrie de l'azote et de l'acide sulfurique**

On exemplifie pour une série de fabrications les résultats obtenus et les problèmes qui apparaissent pour différentes installations de récuperation.
Bien que l'article se rapporte seulement aux récupérations des technologies de fabrication de l'ammoniac, de l'acide azotique et de l'acide sulfurique, les constatations sont applicables à presque toutes les technologies où apparaissent des chaleurs déchet à des niveaux de température élevés.

Rev. Chim. **21**, 1970, nr. 1, p. 33
C.D. 661,5:661.25:66.012.32

Gr. Popa, I. Paralescu: **L'acide molybdogermanique et les colorants organiques basiques. II. La determination spectrophotometrique du germanium avec astrozone rose F. G.**

Par l'étude de l'interaction entre l'acide molybdogermanique et l'astrazon rose FG on établit les conditions de la détermination spectrophotométrique du Ge avec ce réactif, ainsi que le composition et la stabilité du composé qui en résulte.

Rev. Chim. **21**, 1970 nr. 1 p. 43
C.D. 543.42.062:546.77

INDUSTRIA CHIMICĂ DIN ROMÂNIA PE CALEA UNOR NOI PROGRESE

Consecvența cu care partidul nostru înfăptuiește politica de industrializare socialistă a țării, de dezvoltare armonioasă a tuturor ramurilor economiei naționale își găsește reflectarea și în progresul susținut și multilateral al industriei chimice.

Această industrie fiind una din principalii furnizori de materii prime pentru celelalte ramuri industriale și de produse chimice pentru chimizarea proceselor de producție și a agriculturii, ocupă un loc deosebit de important în ansamblul dezvoltării industriale a țării.

Rezultatele obținute de industria chimică în anul 1969 și global în cei 4 ani care au trecut din acest cincinal, confirmă pe de o parte caracterul științific și realist al planului, iar pe de altă parte materializează eforturile făcute de economia națională prin alocarea de fonduri de investiții pentru dezvoltarea ramurii, precum și pe cele pe care le-au depus toți lucrătorii din acest sector.

Realizările Ministerului Industriei Chimice în 1969 reprezintă o creștere de 18,5% față de realizările anului 1968, respectiv un plus de peste 4,3 miliarde lei.

În anul 1969, industria chimică a dat economiei naționale peste plan 3 500 t produse sodice, 1 200 t cauciuc sintetic, 3 950 t fire și fibre sintetice, 420 t coloranți organici, peste 800 t antidăunători 100% substanță activă, 127 mii bucăți anvelope și altele.

Penultimul an al cincinalului a îmbogățit această ramură cu noi instalații înzestrate cu tehnologii moderne cum sînt cele de piroliză, polietilenă, acrilonitril, sodă caustică electrolitică, policlorură de vinil, alcooli oxo, fibre poliesterice și altele.

Mai buna organizare a producției, extinderea acțiunii de modernizare a mașinilor și utilajelor, folosirea mai rațională a forței de muncă și întărirea disciplinei în muncă au dus la creșterea productivității muncii în 1969 cu 0,3% față de plan și cu 8,2% față de realizările anului 1968.

Aceste realizări sînt completate cu obținerea de economii la prețul de cost al întregii producții-marfă în valoare de circa 200 mil. lei, precum și un volum de beneficii peste plan de circa 220 mil. lei.

Intrarea în funcțiune în cursul anului 1969, a 54 obiective industriale printre care Combinatul petrochimic—Pitești cu instalațiile de piroliză, acrilonitril; Combinatul chimic—Rîmnicu-Vîlcea cu instalațiile de sodă electrolitică, alcooli-oxo; Uzina de fibre poliesterice — Iași; dezvoltările de la uzinele de aluminiu — Slatina, alumină — Oradea; instalațiile de stiren, polistiren și benzen la Grupul industrial de petrochimie—Borzești și altele, au mărit baza tehnică a industriei chimice pentru valorificarea complexă a bazei de materii prime și diversificarea producției chimice.

Depășirea sarcinilor de producție la o serie întreagă de produse, precum și îmbunătățirea calității producției ca urmare a contribuției adusă de unitățile de cercetare și de colectivele tehnice din întreprinderi au asigurat pe lîngă realizarea sarcinei de export și o creștere a exportului cu 13,2% față de realizările anului 1968. S-au exportat suplimentar peste plan 15 000 t sodă calcinată, 4 600 t sodă caustică, 6 000 t carbid, 3 300 t cauciuc sintetic, 1 600 t aluminiu, 29 000 de bucăți anvelope și altele.

Pentru anul 1970, ultimul an al cincinalului, volumul producției globale a Ministerului Industriei Chimice prevede o creștere de 24,4% față de realizările anului trecut, respectiv un plus de circa 6 miliarde lei față de același an.

Volumul producției prevăzut în anul 1970 pentru industria chimică asigură realizarea în acest cincinal a unui ritm mediu anual de creștere de 21,2% față de 18,5% cît a fost prevăzut pentru ramura chimie-celuloză și hîrtie în Documentele Congresului al IX-lea al Partidului și față de 19% cît revenea acestui sector.

De altfel, acest lucru a fost accentuat și de tovarășul Secretar general al Partidului Nicolae Ceaușescu care în cuvîntul său la Plenara Comitetului Central al Partidului Comunist Român din 10—13 decembrie 1969 a arătat că: „Cel mai înalt ritm de creștere — de peste 21% — îl va cunoaște și în anul viitor industria chimică; sporul acesteia se va realiza îndeosebi prin creșterea producției de îngrășăminte, materiale plastice, fire și fibre sintetice".

Comparativ cu anul trecut, în anul 1970 se vor realiza cu peste 57% mai multe materiale plastice și rășini sintetice, cu 27% fire și fibre chimice, cu 18% aluminiu, cu mai mult de 30% îngrășăminte chimice.

Nivelul productivității muncii în anul 1970 se situează peste prevederile cincinalului, reprezentînd o creștere de 12,4% față de realizările anului 1969. O contribuție importantă în acest sens o va aduce organizarea superioară, a producției și a muncii prin aplicarea studiilor elaborate în acest sens.

Mai buna gospodărire a materiilor prime și a materialelor, diminuarea consumurilor specifice și creșterea productivității muncii, precum și extinderea introducerii tehnicii noi în majoritatea întreprinderilor industriei chimice determină ca în anul 1970 această industrie să obțină un plus de beneficiu de aproape 2,2 miliarde lei față de realizările din anul 1969.

În timp ce producția-marfă crește în acest an cu 24,4% față de realizările din anul 1969, beneficiul va crește cu 40%, fapt ce va contribui la mărirea volumului de acumulări în bugetul statului.

În ceea ce privește cheltuielile pe 1 000 lei producție-marfă, pentru industria chimică acestea reprezintă o scădere cu 18 lei față de realizările din anul trecut și cu circa 24 lei față de prevederile din planul cincinal.

Un rol deosebit în realizarea nivelelor de producție stabilite prin planul cincinal pentru anul 1970 îl are programul de investiții.

Datorită volumului de investiții acordat de stat în acest ultim an al cincinalului, care este cu 12% mai mare decît cel realizat în 1969 la total și cu 11,7% la construcții și montaj, industria chimică va cunoaște o creștere a numărului de unități productive cu 47 de capacități industriale. Vor intra în funcțiune noi instalații, dintre care, ca mai importante se menționează: 20 000 t/an cauciuc sintetic la Grupul industrial de petrochimie—Borzești, 4 000 t/an fire poliesterice la Iași, 15 000 t/an fibre artificiale la Brăila, 10 000 t/an fibre melana la Uzina de fibre sintetice — Săvinești, 1 169 t/an peroxizi organici și 3 000 t/an apă oxigenată la Uzina de medicamente — București.

Urmărind realizarea în termen a documentațiilor necesare se va asigura deschiderea la timp a șantierelor pentru cele 50 de obiective a căror construcție urmează să înceapă în acest an.

Darea în funcțiune a obiectivelor prevăzute prin plan pentru industria chimică în cursul anului 1970, impune mobilizarea eforturilor specialiștilor din unități, precum și a proiectanților și a cadrelor de cercetare din institute și laboratoare uzinale, pentru soluționarea operativă și eficientă a problemelor ce se pot ivi în perioada probelor tehnologice și după intrarea în funcțiune.

Experiența obținută de lucrătorii din industria chimică, precum și competența tehnică și organizatorică a colectivelor de conducere din aceste noi unități îndreptățesc convingerea că intrarea în producție a noilor obiective va putea fi realizată la termenele planificate, asigurînd astfel aducerea la îndeplinire a sarcinilor și angajamentelor luate.

Sarcinile substanțial mărite care revin industriei chimice în acest ultim an al cincinalului, precum și în noua etapă de activitate eșalonată între anii 1971—1975, impun măsuri energice pentru asigurarea folosirii din plin a utilajelor și instalațiilor la întreaga lor capacitate, valorificînd cu maximum de eficiență timpul de lucru, resursele materiale și energetice de care dispune.

Așa cum a subliniat tovarășul Secretar general Nicolae Ceaușescu la recenta plenară a Comitetului Central al P.C.R.: ...„acest ritm înalt de dezvoltare a ramurii impune Ministerului Industriei Chimice o preocupare sporită pentru realizarea într-un timp scurt a parametrilor proiectați la toate capacitățile existente, pentru intrarea la termen în producție a noilor obiective, pentru asigurarea bunei funcționări a tuturor instalațiilor".

Într-adevăr, numărul mare de instalații care intră în funcțiune în fiecare an în industria chimică, ca urmare a programului vast de dezvoltare, stabilit de partid, face din problema realizării parametrilor proiectați o condiție esențială pentru îndeplinirea sarcinilor din anul de plan și în perspectivă.

Experiența anilor trecuți a arătat că fără participarea specialiștilor din cercetare, proiectare și exploatare nu se poate îndeplini acest imperativ de mare actualitate pentru creșterea eficienței economice, nu se poate ține în pas cu tehnica mondială întregul potențial tehnic al industriei chimice.

Ultimul an al cincinalului va constitui o nouă treaptă în lărgirea relațiilor comerciale cu beneficiarii externi. Planul de export al Ministerului Industriei Chimice va crește cu 36% față de realizările obținute anul trecut. Se vor livra însemnate cantități de carbid, negru de fum activ, policlorură de vinil, polietilenă, anvelope. Totodată, gama produselor chimice destinate exportului se va lărgi cu: octanol, granule de polistiren, poliacetat de vinil, fibre poliesterice speciale etc.

O contribuție însemnată în realizarea sarcinilor imediate și a celor legate de dezvoltarea în perspectivă a industriei chimice o reprezintă activitatea de cercetare științifică. Perfecționarea cercetării potrivit necesităților actuale, subliniată în dezbaterile Plenare C.C. al P.C.R. din 10—13 decembrie 1969, va fi hotărîtoare în progresul necontenit al industriei chimice.

Cele 204 teme cuprinse în planul de cercetare al Ministerului Industriei Chimice în anul 1970, din care 58 de probleme nominalizate prin planul de stat, urmăresc în primul rînd asigurarea tehnologiilor necesare pentru obiectivele prevăzute a se realiza în cincinalul următor. Astfel, se estimează că circa 60% din volumul de investiții prevăzut în perioada 1971—1975 se va realiza pe bază de tehnologii proprii și reproduceri de tehnologii îmbunătățite, ca urmare a cercetărilor proprii. De altfel, potențialul deosebit de valoros de cercetători chimiști existent azi permite acționarea cu hotărîre în valorificarea eficientă a cercetării proprii.

Printre temele de cercetare abordate, unele se referă la asimilarea de tehnologii pentru produse de mic tonaj, auxiliari și catalizatori, pentru eliminarea importului, satisfacerea necesarului intern și crearea de disponibilități și pentru export.

O importanță deosebită se va acorda, de asemenea, valorificării de noi surse de materii prime indigene, cum sînt: cenușile rezultate prin arderea cărbunilor în termocentrale și argila de Viezuroiu pentru industria aluminiului, obținerea de noi tipuri de îngrășăminte complexe și insecticide, materiale noi pentru protecția împotriva coroziunii, lacuri și vopsele speciale, elemente din materiale plastice pentru construcții, noi utilaje chimice și altele.

Ca efecte economice se apreciază că la încheierea cercetărilor cuprinse în planul pe anul 1970, se vor realiza anual —, calculat la capacitatea instalațiilor —, 110 milioane lei reducere a cheltuielilor de producție, 6,9 miliarde lei spor de producție și peste 700 mil. lei valută aport valutar, prin reduceri de importuri și disponibilități la export.

Lărgirea bazei materiale a unităților de cercetare departamentale a laboratoarelor centrale și a celor uzinale, atragerea în acest sector a celor mai valoroase cadre pentru munca de concepție vor asigura cercetătorilor din industria chimică un nivel tehnic corespunzător aportului pe care aceștia sînt chemați să-l aducă la sporirea ritmului de dezvoltare a acestei ramuri industriale.

Sarcinile sporite ce revin industriei chimice în anul 1970 și în viitorul cincinal, impun o concentrare și mai mare a eforturilor atît la nivelul ministerului, centralelor, grupurilor industriale, institutelor de cercetări și proiectări, cît și în cadrul fiecărei unități în parte, în vederea îndeplinirii în mod exemplar a sarcinilor de mare răspundere ce le stau în față în această perioadă.

De altfel, profilul complex al industriei noastre chimice existent la finele actualului cincinal, precum și existența unei capacități tehnice și organizatorice capabile de a îndeplini sarcini din ce în ce mai mari și mai complexe, constituie o bază solidă de plecare spre un nou avînt, corespunzător cu cerințele de dezvoltare a economiei naționale, ale cărei obiective sînt cuprinse în Directivele celui de-al X-lea Congres al Partidului Comunist Român.

I. Duldner, Alexandrina Weidenbächer, A. Buzaş, S. Şerban şi E. Mazanek

UNELE ASPECTE ALE TERMODINAMICII ŞI CINETICII SINTEZEI ETANOLAMINELOR

Studiile privind oxietilarea amoniacului au avut drept scop, pe de o parte, stabilirea influenţei principalilor parametri tehnologici asupra compoziţiei amestecului de reacţie [1] şi determinarea variaţiei cu temperatura a unor proprietăţi fizico-chimice [2], iar pe de altă parte corelarea rezultatelor practice cu diferite aspecte termodinamice şi cinetice ale acestei sinteze.

Prin reacţia oxidului de etilenă cu amoniacul se poate obţine un amestec complex de mono-, di- şi trietanolamină, procesul parcurgînd următoarele trepte:

$$NH_3 + C_2H_4O \rightarrow NH_2CH_2CH_2OH, \quad (1)$$

$$NH_2CH_2CH_2OH + C_2H_4O \rightarrow NH(CH_2CH_2OH)_2, \quad (2)$$

$$NH(CH_2CH_2OH)_2 + C_2H_4O \rightarrow N(CH_2CH_2OH)_3 \quad (3)$$

Compoziţia amestecului de reacţie depinde de raportul molar dintre amoniac şi oxidul de etilenă utilizat, fiind cunoscut faptul că proporţia de monoetanolamină (MEA) creşte cu mărirea acestui raport, în dauna proporţiei de di- şi trietanolamină (fig. 1).

Sinteza poate fi efectuată în fază lichidă, omogenă, în mediu apos sau anhidru, într-un interval de temperatură cuprins între 25 şi 100°C, corespunzător unor presiuni de lucru de 2, respectiv de 12—63 kg/cm².

Pentru aceste condiţii de lucru s-au determinat mărimile termodinamice atît pentru substanţele participante la reacţie, cît şi pentru reacţiile de formare a etanolaminelor (1), (2), (3), respectiv (4) şi (5):

$$NH_3 + 2C_2H_4O \rightarrow NH(CH_2CH_2OH)_2, \quad (4)$$

$$NH_3 + 3C_2H_4O \rightarrow N(CH_2CH_2OH)_3 \quad (5)$$

În cazul procesului de sinteză în mediu apos, a fost acceptată constatarea [3] că întreaga cantitate de amoniac solubilizat apare sub formă de hidroxid de amoniu, numai urme fiind disociate în ioni. În acest fel, reacţia (1) de formare a monoetanolaminei apare sub forma:

$$NH_4OH + C_2H_4O \rightarrow NH_2CH_2CH_2OH + H_2O \quad (1a)$$

Se remarcă, de asemenea, că în toate calculele s-a neglijat efectul presiunii asupra valorii mărimilor termodinamice, nefiind important.

Pentru estimarea entalpiei de formare standard, ΔH^0_{298}, şi a variaţiei ei în funcţie de temperatură, ΔH^0_T, s-a aplicat metoda contribuţiilor de grup, elaborată de Verma şi Doraiswamy [4], după care se poate exprima această dependenţă ca o funcţie liniară:

$$\Delta H^0_f = A + BT, \quad (6)$$

unde A şi B sînt constante caracteristice pentru diferitele grupe componente ale unui produs. Valorile astfel obţinute sînt cuprinse în tabela 1.

Entalpiile libere de formare, ΔF^0_f, ale substanţelor participante (tabela 2) la reacţie au fost calculate cu ajutorul metodei van Krevelen [6]. În conformitate cu această metodă, ΔF^0_f poate fi reprezentată ca o funcţie liniară a temperaturii, constantele fiind funcţii aditive ale grupelor componente ale moleculelor:

$$\Delta F^0_f = A + BT \quad (7)$$

Pe baza valorilor obţinute, s-au calculat entropiile de formare, ΔS^0_f, (tabela 2), aplicîndu-se ecuaţia:

$$\Delta S^0_f = \frac{\Delta H^0_f - \Delta F^0_f}{T}, \quad (7')$$

Aceste date au fost utilizate pentru determinarea entalpiilor de reacţie, ΔH^0_T, a entropiilor de reacţie, ΔS^0_T, a entalpiilor libere de reacţie ΔF^0_T şi a constantelor termodinamice de echilibru K pentru reacţiile de formare a etanolaminelor.

Analizînd rezultatele cuprinse în tabelele 3 şi 4 se observă că valorile foarte mari ale constantelor termodinamice de echilibru indică o deplasare practic integrală a echilibrului înspre formarea etanolaminelor, deci o conversie aproape completă a materiilor prime. Acest fapt corespunde unui sistem de reacţii

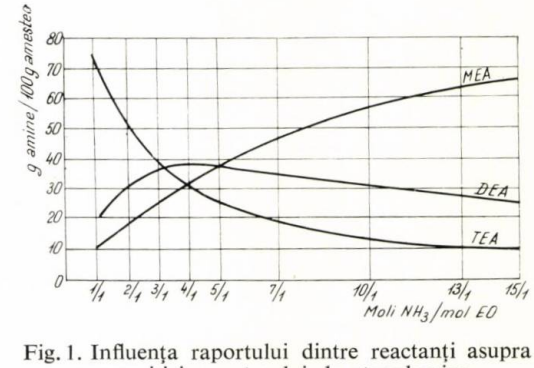


Fig. 1. Influenţa raportului dintre reactanţi asupra compoziţiei amestecului de etanolamine.

Tabela 1

ENTALPIILE DE FORMARE ΔH^0_T PENTRU SUBSTANȚELE PARTICIPANTE LA REACȚIE (kcal/mol)

Substanța	Starea	Temperatura, °K			
		298	323	348	373
Oxid de etilenă	1	—18,29	—18,51	—18,75	—18,96
NH_3	1	—15,78	—15,92	—16,06	—16,15
NH_4OH	1	—87,64[5]			
H_2O	1	—68,32[5]			
MEA	1	—59,70	—60,015	—60,253	—60,488
DEA	1	—98,29	—98,67	—99,05	—99,44
TEA	1	—143,82	—144,27	—144,74	—145,22

Tabela 2

ENTALPIILE LIBERE, ΔF^0_f, (kcal/mol), ȘI ENTROPIILE DE FORMARE, ΔS^0_f, (cal/mol·grad) ALE SUBSTANȚELOR PARTICIPANTE LA REACȚIE

Substanța	Starea	Temperatura, °K							
		298		323		348		373	
		ΔF^0_f	ΔS^0_f	ΔF^0_f	ΔS^0_f	ΔF^0_f	ΔS^0_f	ΔF^0_f	ΔS^0_f
Oxidul de etilenă	1	— 3,25	— 50,5	— 2,399	— 49,87	— 1,554	— 49,41	— 0,709	— 48,93
NH_3	1	— 3,996	— 39,63	— 3,350	— 38,91	— 2,712	— 38,35	— 2,072	— 37,74
NH_4OH	1	—53,06	— 82,5						
H_2O	1	—56,72	— 38,99						
MEA	1	—22,72	—124,0	—20,54	—122,21	—18,328	—120,47	—16,116	—118,95
DEA	1	—44,9	—178,58	—41,091	—178,26	—37,231	—177,63	—33,371	—177,13
TEA	1	—70,05	—247,3	—64,543	—246,83	—58,983	—246,42	—53,423	—246,10

Tabela 3

MĂRIMILE TERMODINAMICE ALE REACȚIILOR DE FORMARE A ETANOLAMINELOR, ÎN CONDIȚII—STANDARD, ÎN MEDIU APOS ȘI ANHIDRU

Reacția	Faza	ΔH^0_T, cal/mol	ΔS^0_T, cal/mol	ΔF^0_T, cal/mol	log K
1	apoasă	—22 090	—29,99	—23 130	17,1
	anhidră	—25 630	—33,87	—15 474	11,3
2	apoasă	—20 300	— 4,48	—18 300	13,9
	anhidră	—20 300	— 4,48	—18 300	13,9
3	apoasă	—27 240	—17,82	—21 900	16,1
	anhidră	—27 240	—17,82	—21 900	16,1
4	apoasă	—42 390	—34,47	—42 060	31,0
	anhidră	—45 930	—38,35	—34 404	25,3
5	apoasă	—69 630	—52,29	—63 960	47,0
	anhidră	—73 170	—56,17	—56 304	41,2

Tabela 4

VARIAȚIA MĂRIMILOR TERMODINAMICE ALE REACȚIILOR DE FORMARE A ETANOLAMINELOR ÎN FAZA ANHIDRĂ CU TEMPERATURA

Reacția	Temperatura, °K	ΔH^0_T, cal/mol	ΔS^0_T, cal/mol	ΔF^0_T, cal/mol	log K
1	323	—25 585	—33,43	—14 792	10,0
	348	—25 443	—32,71	—14 062	8,82
	373	—25 378	—32,28	—13 335	7,8
2	323	—20 145	— 6,18	—18 151	12,3
	348	—20 047	— 7,75	—17 349	10,9
	373	—19 997	— 9,25	—16 546	9,62
3	323	—27 090	—18,70	—12 053	14,3
	348	—26 940	—19,38	—20 198	12,65
	373	—26 820	—20,04	—19 343	10,75
4	323	—45 730	—39,61	—32 943	22,3
	348	—45 490	—40,46	—31 411	19,8
	373	—45 370	—41,53	—29 881	17,5
5	323	—72 820	—58,31	—53 996	36,7
	348	—72 430	—59,84	—51 609	32,4
	373	—72 190	—61,57	—49 224	28,9

practic ireversibile. Din acest motiv devine fără sens un calcul al conversiei și al compoziției la echilibru al amestecului de reacție.

Creșterea constantei de echilibru în cazul procedeului în mediu apos este o dovadă a faptului că, în aceste condiții, sinteza etanolaminelor este favorizată. O excepție o constituie reacția (2) și (3), cînd valorile sînt identice, deoarece nu intervine amoniacul. Procedeul în mediu apos prezintă și avantajul unor parametri de reacție ușor realizabili, asigurîndu-se, totodată, condițiile pentru evacuarea cît mai rapidă a căldurii de reacție degajate.

Studiul variației mărimilor termodinamice ale reacțiilor de formare a etanolaminelor în fază anhidră cu temperatura a dus la precizarea că constanta termodinamică de echilibru descrește cu mărirea temperaturii, ceea ce demonstrează că sinteza etanolaminelor este defavorizată de creșterea temperaturii.

Valorile entalpiilor libere de reacție sînt în creștere de la reacția (1) la (5), în timp ce căldurile și entropiile de reacție au valorile lor minime în cazul reacției de formare a dietanolaminei, (2).

Apare astfel, în mod evident, concluzia, că, pentru un raport molar dintre reactanți constant, compoziția amestecului de etanolamine este determinată numai de aspectele cinetice ale acestei sinteze.

Studiile cinetice cu privire la reacția de formare a etanolaminelor [7], [8], [9] au precizat faptul că ea se bazează pe un sistem de reacții paralele și consecutive, de ordinul II, expresiile corespunzătoare ale vitezelor de reacție fiind:

$$\frac{d\,(MEA)}{dt} = K_1 \cdot (EO) \cdot (NH_3) - K_2 \cdot (EO) \cdot (MEA), \qquad (8)$$

$$\frac{d\,(DEA)}{dt} = K_2 \cdot (EO) \cdot (MEA) - K_3 \cdot (EO) \cdot (DEA), \qquad (9)$$

$$\frac{d\,(TEA)}{dt} = K_3 \cdot (EO) \cdot (DEA), \qquad (10)$$

unde K_1, K_2, K_3 reprezintă constantele de viteză ale celor trei reacții.

Utilizînd însă pentru reacție un exces de amoniac $\geqslant 20$ mol/mol de oxid de etilenă [10], reacția de ordinul II se transformă într-o reacție de ordinul pseudo-unu, ceea ce este evident, dacă se admite că, în aceste condiții, concentrația amoniacului rămîne practic constantă.

Trietanolamina poate reacționa în continuare cu încă o moleculă de oxid de etilenă, dînd naștere fie hidroxidului de tetraetanolamoniu, fie monoglicoleterului al trietanolaminei:

$$N(C_2H_4OH)_3 + C_2H_4O \begin{cases} \xrightarrow[K_4]{+\,H_2O} OH^- \cdot N^+ \cdot (C_2H_4OH)_4 \\ \xrightarrow[K_4']{} N\begin{cases} CH_2CH_2OCH_2CH_2OH \\ CH_2CH_2OH \\ CH_2CH_2OH \end{cases} \end{cases} \qquad (11)$$

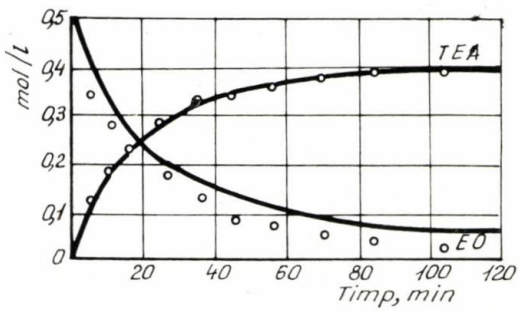


Fig. 2. Reacția dietanolaminei cu oxidul de etilenă, luînd în considerare încă o reacție consecutivă de ordinul II.

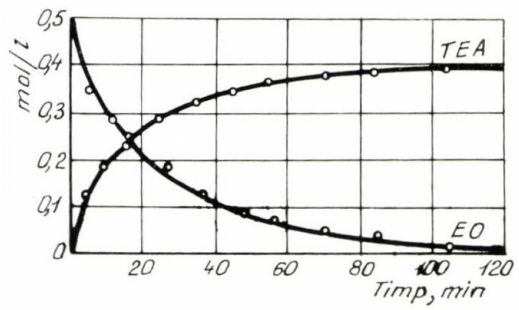


Fig. 3. Reacția dietanolaminei cu oxidul de etilenă, luînd în considerare o reacție paralelă de ordinul I.

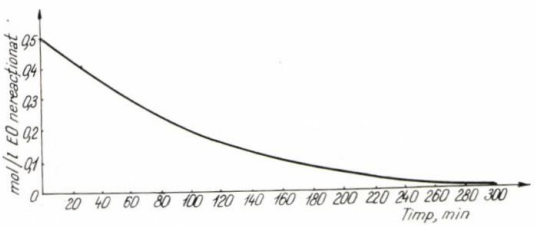


Fig. 4. Variația concentrației oxidului de etilenă în funcție de timp.

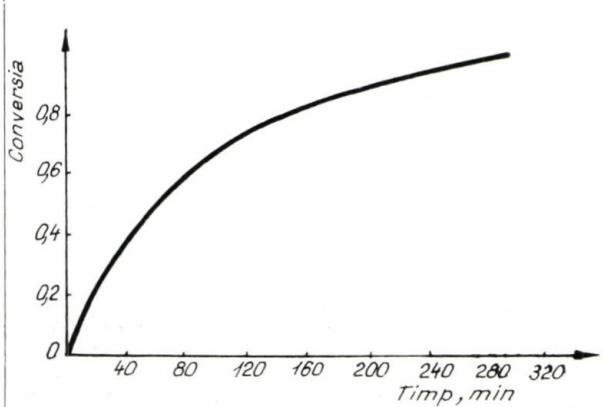


Fig. 5. Variația conversiei oxidului de etilenă în funcție de timp.

Formarea eterului decurge cu randamente bune numai prin acțiunea unui exces mare de oxid de etilenă asupra soluțiilor de trietanolamină, la temperatură ridicată. Pe de altă parte, baza cuaternară nu se poate obține prin reacția directă a soluțiilor de trietanolamină cu oxidul de etilenă și apă.

Urmărind evoluția sintezei trietanolaminei din oxidul de etilenă și dietanolamină, se constată o concordanță bună între datele teoretice și practice cu privire la variația concentrației de trietanolamină, însă valorile practice referitoare la scăderea concentrației oxidului de etilenă rămîn mult sub cele teoretice (fig. 2). Luînd însă în considerare formarea etilenglicolului prin hidroliza oxidului de etilenă cu apă:

$$C_2H_4O + H_2O \xrightarrow{K_h} HOCH_2CH_2OH, \qquad (12)$$

se obține o concordață bună între alura curbei de variație a concentrației oxidului de etilenă și a trietanolaminei (fig. 3). Pentru verificare s-a identificat etilenglicolul pe cale analitică, precizîndu-se astfel faptul că formarea lui este o reacție paralelă de ordinul I, care nu poate fi neglijată în studiul sintezei etanolaminelor.

Constantele de viteză ale reacției de hidroliză a oxidului de etilenă K_h sînt de aproximativ zece ori mai scăzute decît cele ale reacției de formare a monoetanolaminei, energia de activare fiind în creștere cu creșterea temperaturii [7].

Studiile privind determinarea constantelor de viteză ale reacțiilor de obținere a etanolaminelor, întreprinse de autori, au fost efectuate în condițiile unui raport molar NH_3/EO de 1/1, la o temperatură de 35°C și presiune normală. Concentrația medie a oxidului de etilenă a fost de 0,5 mol/l. Dozarea cantității netransformate de oxid de etilenă s-a realizat la intervale regulate prin transformarea lui în clorhidrină cu o soluție de acid clorhidric și retitrarea excesului de acid [8].

Pe baza rezultatelor obținute (fig. 4) s-au putut calcula constantele de viteză, aplicînd expresia pentru reacțiile de ordinul II:

$$K = \frac{1}{t} \cdot \frac{x}{a \cdot (a - x)},$$

unde:

a este concentrația inițială a oxidului de etilenă;

$a - x$ — concentrația oxidului de etilenă la timpul t;

x — cantitatea de oxid de etilenă reacționat.

Trebuie însă subliniat faptul că reacția oxidului de etilenă cu amoniacul se complică din cauza reacției oxidului de etilenă cu mono- și dietanolamină formată. Din acest motiv se pot lua în considerare numai valorile inițiale ale constantei de viteză, adică pînă în momentul în care reacțiile (2) și (3) sînt încă neglijabile. Astfel s-a determinat pînă la o conversie de 40% (fig. 5) o valoare medie a constantei de viteză de 0,0208 $(mol/l\ min)^{-1}$. Această cifră corespunde cu valoarea găsită de alți cercetători [9], și anume de 0,0182 $(mol/l\ min)^{-1}$.

Dat fiind faptul că complexitatea sistemului de reacție nu a permis determinarea precisă a valorilor fiecărei constante de viteză, s-a considerat oportună calcularea raportului dintre constantele de viteză K_2/K_1, respectiv K_3/K_1, pe baza datelor practice obținute în experiențele efectuate în condițiile de funcționare a instalației experimentale.

În acest scop a fost aplicată metoda cinetică de aproximații succesive, elaborată de Potter și

Tabela 5

CALCULUL RAPOARTELOR DINTRE CONSTANTELE DE VITEZĂ

Parametrii	Raport molar NH_3/EO		
	2/1	5/1	10/1
a	1	1	1
b	0,5	0,2	0,1
Y	0,48	0,192	0,0962
x	0,233	0,121	0,0703
y_1	0,0733	0,0656	0,0504
y_2	0,0708	0,0373	0,0160
y_3	0,0885	0,0178	0,0045
y_0	0,767	0,879	0,9297
α	11	11	11
β	9,5	9,5	9,5

a — concentrația inițială de NH_3;
b — concentrația inițială de C_2H_4O.

Mac Donald [11], care permite corelarea concentrațiilor produselor de reacție cu concentrația unuia dintre reactanți și cu raportul constantelor de viteză. Ecuațiile utilizate sînt următoarele:

$$y_0 = 1 - x,$$

$$y_1 = \frac{y_0}{1-\alpha}\,(y_0^{\alpha-1} - 1),$$

$$y_2 = \alpha y_0 \left[\frac{y_0^{\beta-1}}{(\alpha-\beta)(1-\beta)} - \frac{y_0^{\alpha-1}}{(\alpha-\beta)(1-\alpha)} + \frac{1}{(\alpha-1)(\beta-1)} \right],$$

$$y_3 = 1 - y_0 - y_1 - y_2,$$

$$Y = y_1 + 2y_2 + 3y_3,$$

$$x = y_1 + y_2 + y_3$$

unde:

K_1, K_2, K_3 sînt constantele de viteză;
K_2/K_1 — α;
K_3/K_1 — β;
Y — C_2H_4O reacționat;
x — NH_3 reacționat;
y_1, y_2, y_3 — concentrația produselor.

Concentrațiile se exprimă în moli pe mol de amoniac inițial. Cunoscînd deci concentrațiile reactanților, iar pe de altă parte compoziția amestecului de reacție, s-au calculat valorile constantelor α și β pentru rapoartele molare dintre amoniac și oxid de etilenă de 2/1, 5/1 și 10/1 (tabela 5).

S-a precizat astfel faptul că, lucrînd într-un reactor de construcție specială, în flux continuu, la o presiune de 2 ata, într-un sistem eterogen gaz—lichid, cu soluții amoniacale cu concentrații medii de amoniac de 30%, raportul dintre constantele de viteză crește mult față de valorile stabilite pentru alte condiții de lucru.

Din aceste determinări deosebit de importante se poate constata într-un mod evident că formarea monoetanolaminei este reacția cea mai lentă, constanta ei de viteză rămînînd determinantă pentru timpul de reacție necesar realizării conversiei dorite a materiilor prime, deci pentru dimensionarea reactorului.

În concluzie, prin studiile efectuate pînă în prezent, autorii au determinat parametrii tehnologici, care au permis elaborarea procedeului de fabricație a etanolaminelor, obținîndu-se, totodată, datele necesare transpunerii pe scară industrială a instalației experimentale.

Bibliografie

1. Duldner, J. Julius, Georgescu, V. Victor, Șerban S. Sever, Weidenbaecher, A. Alexandrina, Buzaș A. Anton: În: Rev. Chim., **18**, nr. 10, 1968, p. 566.
2. Duldner J. Julius, Weidenbaecher A. Alexandrina, Șerban S. Sever, Oancea F. Fimia. În: Rev. de Chim. 20 nr. 11, 1969, p. 649
3. Ramm, W. M.: Absorbtionsprozesse in der chemischen Technik VEB Verlag Technik, Berlin, 1963, p. 336.
4. Verma, K. K., Doraiswamy, L. K. În: Ind. Eng. Chem., Fundamentels, **4**, 1965, p. 389.
5. * * * Handbook of Chemistry and Physics, ed. **48**, 1967—1968.
6. Reid, R. Robert, Sherwood, T. Thomas: The properties of Gases and Liquids, Mc. Graw-Hill Chemical Eng., New-York, 1966, p. 245.
7. Reich, H. U., Nicolet, M., Guyer, P. În: Chimia (Aarau), **20**, 1966, p. 29.
8. Potter, C., Mc. Laughlin, R. R. În: Canad. J. Research, **25**, Sec. B, 1947, p. 405.
9. Ferrero, P., Berbé, F., Flamme, L. R. În: Bull. Soc. Chim. Belge, 56, 1967, p. 349.
10. Schulz, G., Goetze W., Wolf, P. În: Chem. Ing. Techn. 40, 1968, 9/10, p. 446.
11. Potter, C., MacDonald, W. C. În: Canad. J. Research, **25**, Sec. B, 1947, p. 415.

SCURTE COMUNICĂRI

Gh. Popescu și M. Dura: **Metodă pentru determinarea cianului din apele reziduale**

Determinarea cianului din apele reziduale provenite de la diverse instalații tehnologice este necesară spre a lua măsurile corespunzătoare pentru evitarea unor concentrații crescute, acesta fiind un toxic foarte puternic. Acțiunea toxică asupra organismului se manifestă prin blocarea fermenților celulari, care mijlocesc folosirea oxigenului în țesături, afectînd în primul rînd sistemul nervos [1, 2].
Concentrația maximă admisă în țara noastră este de 20 μg CN/dm³ apă [3].
Determinarea ionului cian se face în mod curent cu ajutorul metodei spectrofotometrice cu piridină-benzidină [4, 5]. Metoda este suficient de sensibilă, însă are o serie de neajunsuri, și anume:

— nu este specifică; interferă și alte substanțe care, în cele mai multe cazuri, se întîlnesc alături de cian;

— nu este suficient de rapidă, spre a satisface nevoile de investigare pentru faptul că se succed multe operații;

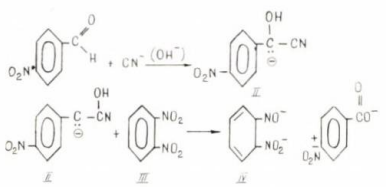
— o parte din reactivii folosiți sînt toxici, unii chiar cu acțiune cancerigenă.

Pentru a îndepărta interferența cianurilor complexe (hexocianoferat și hexacianoferit), în mod obișnuit se procedează la separarea ionului cian prin distilare, la temperatura de 100°C [4].
I. Jenkins și colaboratorii arată, însă, că separarea ionului cian prin distilare nu dă rezultate bune pentru faptul că are loc descompunerea parțială a cianurilor complexe. Din acest motiv, propune separarea cianului liber prin aerare din mediu neutru și arată că se obține un randament de separare de 90% [6].
Pentru realizarea unei separări selective a ionului cian prin distilarea din mediu neutru S. Michel propune o blocare prealabilă a cianurilor complexe cu acetat de zinc [7].
E. Boye și G. Schulz fac unele observații critice asupra standardului german și propun separarea cianului prin distilarea din mediu neutru la o temperatură de numai 35°C și antrenare cu azot [8].

În alte lucrări se menționează posibilitatea separării ionului cian pe rășini schimbătoare de ioni, variantă care pînă în prezent nu a prezentat un interes deosebit [9, 10].

În ceea ce privește determinarea propriuzisă, metodele spectrofotometrice, în comparație cu metodele bazate pe alte principii, sînt aplicate într-o măsură mai mare. Metoda spectrofotometrică cu benzidină—piridină are însă neajunsul, destul de important menționat, că folosește reactivi, ca: acid arsenios, brom, piridină, benzidină, cu acțiune puternic toxică. Benzidina se caracterizează ca fiind o substanță cu acțiune cancerigenă, iar normele republicane pentru protecția muncii nu prevăd nici o limită de concentrații sub care aceasta nu ar dăuna organismului.

G. Guibault și D. Kramer au elaborat o metodă spectrofotometrică pentru determinarea cianului, bazată pe reacția specifică pe care aceasta o dă cu *p*-nitrobenzaldehida în mediu alcalin, din care rezultă o cianhidrină, capabilă de a reduce *o*-dinitrobenzenul, dînd un produs intens colorat [11]:



Pentru aceasta, un amestec conținînd 1 ml soluție de *p*-nitrobenzaldehidă 0,1 M, în metilcelosolv, 1 ml soluție *o*-dinitrobenzen 0,1 M în metilcelosolv și 0,1 ml soluție hidroxid de sodiu, 0,5 M, în apă se introduc în fiecare din cele două cuve ale unui spectrofotometru; absorbția este corectată pentru a se citi zero la 560 nm. La timpul t = 0, într-una din cuve se adaugă 0,1 ml soluție de cian ce trebuie determinat conținînd 0,1—1 μg cian (1—10 mg CN/dm³). Din viteza de schimbare a culorii se poate calcula concentrația de cian din cuva respectivă, al cărui volum total de soluție este de 2,2 ml (2,1 ml reactivi + 0,1 ml soluție cian), deci 45—450 μg CN/ml. În lucrare nu sînt publicate date privind mărimea extincțiilor citite. Se arată că metoda este specifică în prezența a peste 30 de anioni, în anumite limite de concentrație.

Apare ca evident faptul că metoda spectrofotometrică cu *p*-nitrobenzaldehida și *o*-dinitrobenzen este superioară față de metoda benzidină—piridină în ceea ce privește: rapiditatea obținerii rezultatelor, întrucît o serie de operații, ca: distilarea probei, extracția cu dizolvanți, nu mai sînt necesare; selectivitatea în prezența unui număr mare de anioni care se găsesc, de obicei, împreună cu cianul; securitatea operatorului prin înlăturarea reactivilor cu toxicitate foarte ridicată.

Metoda spectrofotometrică cu *p*-nitrobenzaldehidă și *o*-dinitrobenzen, potrivit datelor publicate, nu satisface însă pe deplin nevoile de investigare în ceea ce privește sensibilitatea. Guilbault și Kramer determină o concentrație minimă de 0,1 μg CN^-/0,1 ml (adusă într-un volum total cu reactivii la 2,2 ml). Concentrația minimă de cian ce trebuie determinată în ape este de 0,002 μg CN^-/0,1 ml, concentrația maximă admisă de norme fiind de 20 μg/dm³.

Ca urmare s-a investigat posibilitatea de a-i mări sensibilitatea, respectiv a adapta metoda pentru urmărirea cianului din apele reziduale la o fabrică de fibre sintetice.

Cantitatea de cian determinată de Guilbault și Kramer dintr-un volum de 0,1 ml soluție, în cazul de față, trebuie determinată dintr-un volum inițial de 5 ml soluție CN^-.

Încercarea de a determina 0,1 μg CN^- dintr-un volum de 5 ml soluție, la care s-au adăugat reactivii după tehnica dată, nu a reușit, întrucît apare o tulbureală, iar intensitatea culorii este foarte slabă. De asemenea, nu a fost reușită încercarea de a mări sensibilitatea prin introducerea aceluiași volum de soluție de reactivi, însă într-o concentrație mai mare.

Una dintre variantele de încercări cu care s-a reușit să se obțină o scară de etalonare acceptabilă privește prepararea reactivilor în aceeași concentrație, însă în alcool etilic, iar proporția soluțiilor de reactivi, *p*-nitrobenzaldehidă; *o*-dinitrobenzen; hidroxid de sodiu, a fost schimbată față de Guilbault și Kramer de la 1:1:0,1 la 1,8: 0,3: 0,9; de asemenea, din amestec s-a introdus un volum de 3 ml în loc de 2,1 ml.

În figura 1 se arată mărimea extincției citite în funcție de concentrația cianului dintr-un volum de 5 ml soluție, în proba citită după 30 min de dezvoltare a culorii.

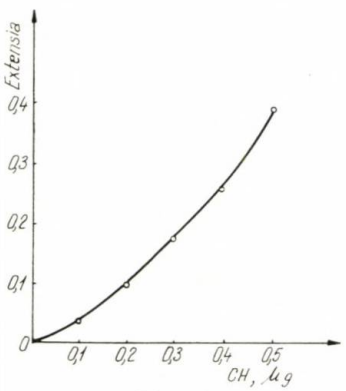


Fig. 1.

Deoarece hexacianoferiții și hexacianoferații în condițiile de lucru publicate de Guilbault și Kramer nu interferă, iar în condițiile de lucru din prezenta lucrare interferă, s-a lucrat cu soluții de hexacianoferat și hexacianoferit în concentrații pînă la care se găsesc în apele reziduale în cazul de față.

Pentru a înlătura interferența, s-a folosit acetat de cadmiu 10%, introducînd 1 ml pentru 100 ml apă cu conținut de cianuri. Media rezultatelor unui grup de determinări în care s-a lucrat cu soluții avînd raportul maxim de $\frac{CN^-}{[Fe(CN)_6]^{3-}} = \frac{1}{1\,000}$, este dată în figura 2.

Cu modificările aduse, metoda spectrofotometrică cu *p*-nitrobenzaldehidă și *o*-dinitrobenzen pentru determinarea cianului în apele reziduale, se aplică în prezent în Uzina de fibre sintetice—Săvinești.

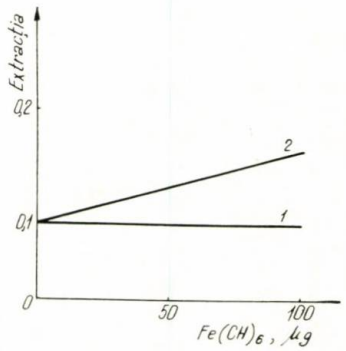


Fig. 2.

1 — probe cu $Cd(CH_3COO)_2$; *2* — probe fără $Cd(CH_3COO)_2$

Modul de lucru

Proba de apă reziduală recoltată se aduce la *p*H = 8 cu acid clorhidric, folosind în acest scop un *p*H-metru cu electrozi de sticlă — calomel; se adaugă 1 ml soluție 10% acetat de cadmiu pentru 100 ml apă. Din proba respectivă se iau 5 ml și se introduc într-o eprubetă de 15 ml, peste care se adaugă 3 ml din amestecul de reactivi preparat proaspăt din: 6 părți soluție *n*-paranitrobenzaldehidă 0,1 M (1,6 g la 100 ml alcool etilic), o parte soluție *o*-dinitrobenzen, 0,1 M (1,7 g la 100 ml în alcool etilic) și 3 părți soluție hidroxid de sodiu 0,5 M. Conținutul eprubetei se agită, și după exact 30 min de la introducerea amestecului de reactivi se citește extincția la un spectrofotometru la 560 nm.

Calcul: mg CN^-/dm³ apă = X 0,2.

în care X este concentrația de CN^- care corespunde pentru extincția respectivă în scara de etalonare.

Scara de etalonare se face pentru domeniul cuprins între 0 și 0,5 μg CN.

Concluzii

1. A fost modificată metoda spectrofotometrică cu *p*-nitrobenzaldehidă și *o*-dinitrobenzen pentru determinarea cianului din apele reziduale în prezența hexacianoferiților și hexacianoferaților, mărindu-i sensibilitatea și specificitatea, pentru a corespunde necesităților impuse de limitele de concentrații de cian admise în apele reziduale.

1. Patty, F. Industrial Hygiene and Toxicology, **II**, Ed. II, New York, 1963.
2. * * * Fișa toxicologică pentru acidul cianhidric. Centrul de documentare al industriei chimice și petrolului. Noutăți petrol — chimie — seria PSIM 1967.
3. * * * STAS nr. 4706, 1966, Oficiul de Stat pentru Standarde.
4. * * * STAS nr. 7685, 1966, Oficiul de Stat pentru Standarde.
5. Gafițeanu, M. și Mărculescu, V. Hidrotehnica, gospodărirea apelor meteorologice, **12**, nr. 1, 1967.
6. Jenkins, S., Hey, A. și Cooper, J. În: Air and Water Pollution, **10**, nr. 8, 1966.
7. Michel, S. În: Techn. Eau (Brussells) nr. 239, 1966, p. 17—22.
8. Boye, E. și Scholtz, B. În: Gaz and Waaerfoch nr. **105**, 1964, p. 334.
9. Inczedy, J. În: Perrod Polytech. Chem. **11**, nr. 1, 1967.
1. Jeorge de Oleveira. În: Eng. Quim. (Rio de Janeiro), **17**, nr. 2, 1964.
11. Guilbault, G. și Kramer, D. În: Anal. Chem., **38**, nr. 7, 1966.

A. Ionescu, A. Dinu și M. Ionescu

STUDIUL PROPRIETĂȚILOR ELECTRONICE ALE CATALIZATORILOR OXIZI METALICI PRIN EFECTUL SEEBECK

În general este cunoscut faptul că procesele catalitice care se desfășoară pe suprafața corpurilor solide pot fi înțelese chiar și printr-o imagine calitativă asupra stării electronilor de pe suprafața catalizatorului și a atomilor adsorbiți pe ea [1, 2].

Pentru explicarea și prevederea fenomenelor care fac parte din domeniul catalizei eterogene, sînt utilizate numeroase concepții cu privire la comportarea electronilor în solid [3—5].

Aceste concepții au fost fundamentate experimental printr-o serie de experimente referitoare la proprietățile fizice ale sistemelor catalitice studiate.

Una dintre metodele fizice experimentale, frecvent utilizate în aceste scopuri, este măsurarea conductibilității electrice, în funcție de temperatură și de mediul de determinare [6—8].

Determinările de conductibilitate electrică stabilesc însă numai corelații semicantitative între activitatea catalitică reală a catalizatorilor și proprietățile electronice ale suprafeței acestora, fără a se obține informații cu privire la poziția nivelului Fermi.

Majoritatea catalizatorilor utilizați în mod practic sînt oxizi ai metalelor din prima serie tranzițională, oxizi cărora le lipsește suprapunerea reciprocă a nivelurilor electronice ale cationilor rețelei și, deci, conductibilitatea lor electrică este legată numai de reîncărcarea ionilor și de efectul-tunel al electronilor [9].

Întrucît în astfel de oxizi purtătorii $3d$ nu prezintă efect Hall, singura posibilitate pentru determinarea poziției nivelului Fermi este măsurarea efectului Seebeck.

Principii teoretice

Dacă se consideră ca energie de zero energia găurilor sau electronilor de înaltă mobilitate ($E_1 = O$), concentrația purtătorilor de sarcină va fi dată de relațiile:

$$p_1 = 2\left(\frac{2\pi m^* kT}{h^{*2}}\right)^{3/2} \cdot \exp -(E_F/kT) \tag{1}$$

$$n_1 = 2\left(\frac{2\pi m^* kT}{h^{*2}}\right)^{3/2} \cdot \exp +(E_F/kT) \tag{2}$$

$$p_2 = N \cdot \exp\left[-(E_F - E_2)/kT\right] \tag{3}$$

$$n_2 = N \cdot \exp\left[-(E_3 - E_F)/kT\right] \tag{4}$$

Concentrația purtătorilor de sarcină se poate calcula cu ajutorul expresiilor (1—4), în care toate mărimile sînt cunoscute în afară de energia nivelului Fermi F . Mărimea energiei nivelului Fermi se poate evalua prin măsurarea efectului Seebeck.

De exemplu, în cazul semiconductorilor de tip p, caz care se va discuta pe larg în continuare, pentru interpretarea efectului Seebeck al oxizilor $3d$, se presupune că purtătorii $3d$ nu transportă energie cinetică, deoarece ei stau mult timp prinși în anumite poziții ale rețelei. Prin urmare, nu există efectul de atracție al fononului asociat lor, și efectul Seebeck se datorește numai separării lor energetice de nivelul Fermi. Pentru simplificare se poate presupune că nu există efect de atracție al fononului asociat cu găurile $2p$. Această presupunere este valabilă deoarece majoritatea catalizatorilor lucrează la temperaturi relativ ridicate unde acest efect este foarte mult diminuat. Se presupune, de asemenea, că găurile $2p$ transportă o energie cinetică 2kT.

Efectul termoelectric produs de cele trei tipuri de purtători de sarcină, și anume: găurile $2p$, găurile $3d$ și electronii $3d$ este dat de relația:

$$QT\sigma = Q_{p1}\, T\sigma_{p1} + Q_{p2}\, T\sigma_{p2} - Q_{n2}\, T\sigma_{n2} \tag{5}$$

sau:

$$QT\sigma = (E_F - E_1 + 2kT)\,\sigma_{p1} + (E_F - E_2)\,\sigma_{p2} - (E_3 - E_F)\,\sigma_{n2}. \tag{6}$$

Problema se reduce la determinarea concentrației celor trei tipuri de purtători și a mobilității lor. Pentru simplificarea calculului, se vor presupune două situații extreme:

1. Semiconductor de tip p cu cantitate mare de adaos de oxizi de valență inferioară. În acest caz numai găurile $3d$ contribuie la conducție.

2. Semiconductor de tip p fără adaosuri. În acest caz vor predomina găurile de înaltă mobilitate $2p$.

Astfel de cazuri au fost studiate de autori pentru catalizatori de oxid de nichel pe alumină, cu adaosuri de Li_2O [6].

Cu aceste simplificări condițiile (5) și (6) se reduc la:

$$\sigma = \sigma_{p2}, \tag{7}$$

și în acest caz:

$$QT = (E_F - E_2). \tag{8}$$

Cunoscînd din relația (8) localizarea nivelului Fermi față de nivelul $3d$, concentrația p_2 poate fi calculată din ecuația (3), dacă este cunoscută densitatea stărilor N accesibile găurilor. Această densitate poate fi presupusă a fi densitatea cationilor din rețeaua catalizatorilor.

În cea de-a doua situație în care catalizatorul este fără adaosuri, conducția este realizată numai de găurile $2p$, astfel că ecuația (6) se reduce la:

$$QT = (E_F - E_1 + 2kT) \tag{9}$$

În cazul unui semiconductor de tip *n*, discuția este perfect analogă. În același mod se obține următoarea relație:

$$QT = (E_1 - E_F) + 2kT, \qquad (10)$$

precizînd că în acest caz E_1 reprezintă energia electronilor de înaltă mobilitate din banda $2p$, spre deosebire de relația (9).

Cunoscînd concentrațiile purtătorilor de sarcină și localizarea energetică a nivelului Fermi, se poate estima valoarea mobilității purtătorilor de sarcină pentru catalizatorul considerat, cu ajutorul relațiilor:

$$\mu_n = \frac{\sigma_n}{n \cdot e} \qquad (11) \quad ; \quad \mu_p = \frac{\sigma_p}{p \cdot e} \qquad (12)$$

Partea experimentală

Deoarece studiul proprietăților electronice ale catalizatorilor solizi necesită atît determinări de conductibilitate electrică, cît și de efect Seebeck, autorii au construit o instalație care să permită efectuarea succesiv a ambelor tipuri de determinări.

Schema generală a instalației realizate este dată în figura 1.

Instalația este formată din următoarele dispozitive:

1. Dispozitivele de obținere și măsurare a vidului și de introducere a gazelor pe proba studiată.
2. Celula de măsurare a conductibilității electrice și a efectului Seebeck.
3. Dispozitivele de măsurare a rezistenței electrice a probei.
4. Dispozitivele de măsurare a temperaturilor pe fețele probei

1. Obținerea și măsurarea vidului

Vacuumul se realizează în instalație cu ajutorul unei pompe cu palete (tip VZ7) în două trepte și o pompă de difuziune cu ulei pentru vacuum înaintat

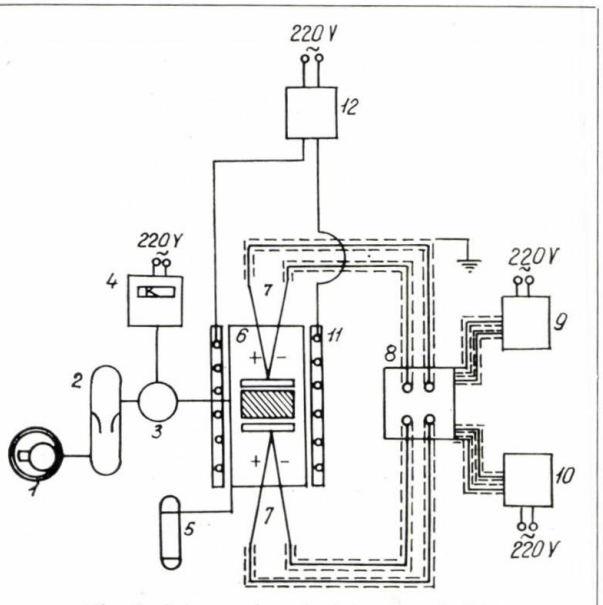


Fig. 1. Schema de principiu a instalației:
1 — pompă cu palete; *2* — pompă de difuziune; *3* — rezervor de vid; *4* — vacuummetru Pirani; *5* — dispozitiv pentru introducerea gazelor; *6* — celulă de măsurare; *7* — termocupluri; *8* — dispozitiv de comutare; *9* — punte de măsură; *10* — milivoltmetru electronic; *11* — cuptor de încălzire; *12* — autotransformator.

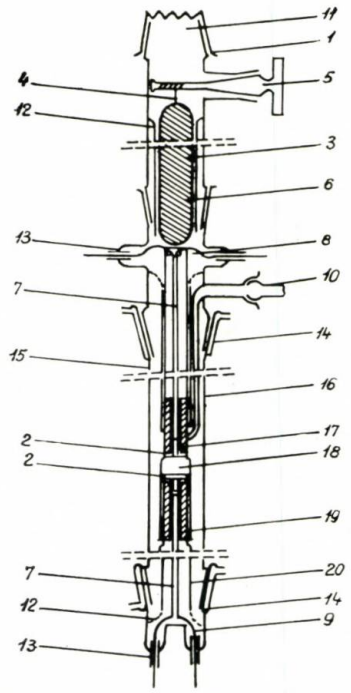


Fig. 2. Schema celulei de măsurare:
1 — șlif de evacuare; *2* — discuri de platină; *3* — ampulă cu mercur; *4* — fir de nailon; *5* — dispozitiv de ridicare; *6* — tub de ghidare; *7* — tub mobil; *8* — termocuplu mobil; *9* — termocuplu fix; *10* — tub lateral pentru introducerea gazelor; *11* — legătura cu pompa de vid; *12* — orificii de evacuare; *13* — lipituri sticlă-metal; *14* — șlif cu manta dublă; *15* — ghidajul discului de platină; *16* — tubul exterior al celulei; *17* — tub de pirolan mobil; *18* — spațiul pastilei; *19* — tub de pirolan fix; *20* — tub de susținere a discului de platină.

(10^{-6} torr). Un balon de 5 l servește ca rezervor de vid și evită funcționarea continuă a pompei cu palete.

Măsurarea vacuumului se face cu ajutorul unui vacuummetru electronic Pirani, cu domeniul de măsurare cuprins între $0{,}5—1'10^{-3}$ și și a unui vacuumetru tip Phenving $10^{-2}—10^{-6}$ torr. Introducerea diferitelor gaze în interiorul celulei de măsurare se face cu ajutorul unui dispozitiv cu valvă Fugassi.

2. Celula de măsurare

Celula construită de autori este o variantă modificată a unei celule construite de S. J. Teichner [10]. Celula a cărei schemă este dată în figura 2, este realizată din sticlă Rasotherm. Ea este legată la instalația de vacuum printr-un șlif *1* cu diametru mare, care permite evacuarea ușoară a gazului din celulă. Măsurările se fac asupra unor probe de catalizator pastilate în formă de tablete, de dimensiuni cunoscute. Contactul electric între discurile de platină *2* și pastila de catalizator este realizat prin apăsarea exercitată de o ampulă plină cu mercur, închisă, *3*. Greutatea ampulei este de 240 g, iar presiunea exercitată pe fețele pastilei este de $\sim$1 kgf/cm^2. Ampula poate fi ridicată sau coborîtă prin intermediul unui fir de nailon *4*, cu ajutorul unui dispozitiv de ridicare *5*. Deplasarea ampulei este asigurată de un tub de ghidaj *6*. Greutatea ampulei se exercită asupra probei prin intermediul unui tub cilindric, mobil *7*, prin care sînt scoase firele termocuplului *8*. Un al doilea termocuplu fix *9* iese din partea inferioară a celulei printr-un alt tub cilindric fix. Termo-

cuplurile sînt de platină-platină cu 13% rodiu şi sînt lipite de discurile de platină prin lipituri cu argint. Gazele necesare determinărilor sînt introduse în zona pastilei printr-un tub lateral *10*. Zona centrală a celulei este separată de extremităţile sale prin două şlifuri 14, cu manta dublă, prin care circulă apa de răcire.

Încălzirea celulei se realizează cu un cuptor electric tubular, care este introdus pe la partea inferioară a celulei. Rezistenţa electrică a cuptorului este de 70 Ω, la o putere de 600 W. Ea este spiralată şi introdusă în spaţiile verticale ale unui tub ceramic în aşa fel încît să se evite efectele inductive asupra celulei. În plus, celula este ecranată prin introducerea unui tub de argint între celulă şi cuptorul de încălzire. Menţinerea constantă a temperaturii se realizează cu ajutorul unui autottransformator care permite un reglaj fin al tensiunii de alimentare. Variaţia de temperatură este de $\pm 0{,}5°C$ în intervalul de la 30 la 600°C. În zona centrală a cuptorului electric, gradientul de temperatură este practic nul. Aceasta s-a verificat prin compararea indicaţiilor celor două termocupluri. Diferenţa de indicaţie este mai mică de 1°C.

3. Dispozitive de măsurare a rezistenţei electrice

Măsurarea rezistenţei electrice se face prin intermediul firelor termocuplurilor, scurtcircuitate. Legăturile de la celulă la aparatul de măsură sînt realizate prin cabluri ecranate, care evită efectele cîmpurilor electrice exterioare asupra curenţilor care circulă prin acestea. Măsurarea rezistenţei electrice se face cu un megaohmmetru tip Tesla BM 283 şi o punte RLC tip Tesla TM 393. Domeniul de măsurare este acoperit între 1 şi 10^{14} Ω, de ambele instrumente. Schema de montaj folosită pentru măsurarea rezistenţei electrice este dată în figura 3.

Acelaşi montaj poate fi utilizat şi pentru măsurarea diferenţei de potenţial între feţele pastilei, cînd pastila prezintă un gradient de temperatură. În acest caz aparatul de măsură este un milivoltmetru electronic tip MAW eK BT1 EN, care permite măsurarea unor diferenţe de potenţial minime de 20 μV.

4. Dispozitive de măsurare a temperaturii

Măsurarea temperaturilor pe cele două feţe ale pastilei se realizează prin intermediul celor două termocupluri de Pt—PtRh cu acelaşi instrument utilizat pentru măsurarea diferenţei de potenţial.

Pentru măsurarea gradientului de temperatură se utilizează schema din figura 4.

Gradientul de temperatură se realizează prin deplasarea cuptorului electric de încălzire în aşa fel, încît zona pastilei să se găsească la una din extremităţile cuptorului, unde gradientul de temperatură este maxim. Prin legarea termocuplurilor în opoziţie se determină diferenţa între forţele lor electromotoare.

Măsurările de variaţie a conductibilităţii electrice a catalizatorilor solizi, în funcţie de natura mediului de determinare şi de temperatură, precum şi determinarea efectului Seebeck constituie o tehnică adecvată pentru studiul interacţiunii gaz-solid. Informaţiile furnizate prin aceste metode au o valoare deosebită dacă sînt studiate în corelaţie cu alte tehnici referitoare la proprietăţile fizice.

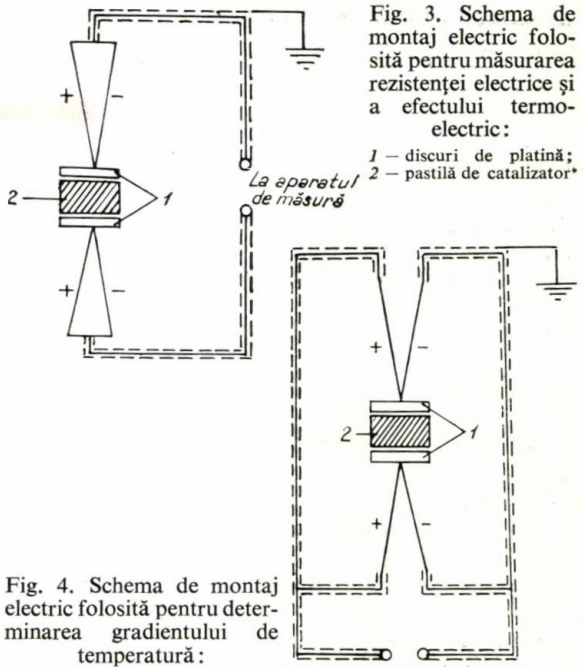


Fig. 3. Schema de montaj electric folosită pentru măsurarea rezistenţei electrice şi a efectului termoelectric:
1 — discuri de platină; *2* — pastilă de catalizator.

Fig. 4. Schema de montaj electric folosită pentru determinarea gradientului de temperatură:
1 — discuri de platină; *2* — pastilă de catalizator.

Lista simbolurilor

E_1 — energia găurilor sau electronilor de înaltă mobilitate.
E_2 — energia găurilor de joasă mobilitate.
E_3 — energia electronilor de joasă mobilitate.
E_F — energia nivelului Fermi.
e — sarcina electronului.
$\hbar = \frac{h}{2\pi}$
k — constanta lui Boltzman.
m^* — masa efectivă izotropă.
N — numărul de cationi pe unitate de volum.
n_1 — concentraţia electronilor $2p$ de înaltă mobilitate.
n_2 — concentraţia electronilor $3d$ de joasă mobilitate.
Q — energia corespunzătoare tranziţiilor electronice.
p_1 — concentraţia găurilor $2p$ de înaltă mobilitate.
p_2 — concentraţia găurilor $3d$ de joasă mobilitate.
T — temperatura absolută.
n — concentraţia totală de electroni.
p — concentraţia totală de găuri.
μ_n — mobilitatea electronilor.
μ_p — mobilitatea găurilor.
σ — conductibilitatea electrică totală.
σ_n — conductibilitatea prin electroni.
σ_p — conductibilitatea prin găuri.
σ_{n1} — conductibilitatea electronilor $2p$.
σ_{n2} — conductibilitatea electronilor $3d$.
σ_{p1} — conductibilitatea găurilor $2p$.
σ_{p2} — conductibilitatea găurilor $3d$.

Bibliografie

1. Kittel, C. Vvedenie v fiziku tverdovo tela, Gostehizdat, 1963.
2. Stone, F. Elektronii faktor v kemsorbţii i kataliz v himiia tverdovo sestoianiia. red. V. E. Garner, Moscova, 1961.
3. Hauffe, K. şi Block, J. În: Z. Phys. Chem. **196**, 1951, p. 438.
4. Boudart, M. În: J. Am. Chem. Soc., **74**, 1952, p. 1 501.
5. Volkenstein, Th. Elektronaia teoriia kataliza na poluprovodnikah, Moscova, 1960.
6. Nicolescu, V. I., Popescu, A., Ionescu, A. şi Bărbat. L. În: Rev. Roumaine himie, **11**, 1966, p. 357—362.
7. Popescu, A., Ionescu, A., Nicolescu, I. V. În: Anal. Univ. Bucureşti, **XV**, **2**, 1966, p. 41—46.
8. Popescu, A., Segal, E., Ionescu, A. şi Szabo, A.: În: Rev. Roumaine de Chimie, **14**, 1969, p. 79—85.
9. Morin, F. J. Bell System Technical Journal, **37**, 1958, p. 1 047.
10. Arghiropoulos, B. şi Teichner, S. J. În: J. Catalysis, 3. nr. 6, 1964, p. 477.

SCURTE COMUNICĂRI

Gr. Teodorescu şi Rodica Cătuneanu

Metode de dozare a cadmiului

Pentru determinarea cadmiului există metode gravimetrice, volumetrice, electrochimice, fotometrice şi polarografice [1, 2, 4], care necesită un timp îndelungat de determinare. Pentru eliminarea acestui neajuns, s-a studiat determinarea cadmiului cu ajutorul sării Reinecke, tetratiocianatodiaminocromatul III de amoniu $NH_4[Cr(SCN)_4(NH_3)_2]$ (prescurtat RA), reactiv folosit şi în alte determinări [3,5—12].

Ionii de Cd^{2+} formează cu RA combinaţia complexă tetratiocianatodiaminocromatul (III) de cadmiu $Cd[Cr(SCN)_4(NH_3)_2]_2$, sub formă de precipitat fin cristalin, roz-violaceu.

Determinarea ionului Cd^{2+} prin această metodă se realizează din soluţii diluate, rapid şi cu o precizie destul de mare. În lucrarea de faţă se prezintă două metode de determinare a cadmiului cu ajutorul reactivului Reinecke, şi anume metoda volumetrică şi cea colorimetrică.

I. Metoda volumetrică

Determinarea volumetrică a cadmiului cu reactivul Reinecke se realizează indirect prin metoda argentometrică, folosind ca reactiv de precipitare o soluţie 3% de RA proaspăt preparată, cînd are loc reacţia;

$$Cd_2SO_4 + 2\ NH_4[Cr(SCN)_4(NH_3)_2] = Cd[Cr(SCN)_4(NH_3)_2]_2 + (NH_4)_2SO_4 \quad (1)$$

Se obţine un precipitat parţial solubil în apă, foarte solubil în acetonă, însă insolubil în eter.

După separarea precipitatului de soluţie şi solubilizarea complexului cu acetonă, se adaugă azotat de argint în exces. Are loc reacţia:

$$Cd[Cr(SCN)_4(NH_3)_2]_2 + 2\ AgNO_3 = 2Ag[Cr(SCN)_4(NH_3)_2] + Cd(NO_3)_2 \quad (2)$$

După filtrarea şi spălarea precipitatului de tetratiocianatodiaminocromat (III) de argint, excesul de azotat de argint se titrează cu o soluţie de tiocianat de amoniu 0,1 N, în prezenţa alaunului de Fe (III) şi amoniului ca indicator.

Modul de lucru

Din soluţia de sare de cadmiu ce conţine 1—10 mg Cd, se iau probe cu ajutorul unei microbiurete în pahare de 50 cm^3. Se adaugă 3—5 picături acid sulfuric 25% şi apoi, picătură cu picătură, reactivul Reinecke 3% proaspăt preparat.

Precipitatul se lasă circa 30 min la temperatura camerei şi apoi se filtrează pe creuzet filtrant G_3. Se spală de 5—6 ori cu eter şi apoi se dizolvă cu acetonă direct pe creuzetul filtrant, prinzînd soluţia în paharul în care s-a făcut precipitarea. În final se face o spălare cu apă distilată. În soluţia obţinută se adaugă 3—4 picături acid azotic concentrat şi 5—10 cm^3 soluţie de azotat de argint 0,1 N.

Tabela 1

Nr. crt.	Soluţie de analizat, cm^3	Cadmiu luat în probă, g	$AgNO_3$ 0,1 N la precipitare f = 1,0000, cm^3	NH_4SCN 0,1 N f = 0,9900, cm^3	$AgNO_3$ reacţionat, cm^3	Cadmiu determinat cu RA, g	Eroare, %
1	1	0,001677	5	4,7	0,3	0,001680	0,17
2	2	0,003354	5	4,4	0,6	0,003360	0,17
3	2	0,003354	15	14,4	0,6	0,003360	0,17
4	3	0,005031	5	4,1	0,9	0,005040	0,19
5	5	0,008385	5	3,5	1,5	0,008400	0,18
6	5	0,008385	15	13,5	1,5	0,008400	0,18

Tabela 2

Nr. crt.	Substanţa prelevată, g	Substanţa obţinută, g	Eroare, %
1	0,0001677	0,0001738	+ 3,5
2	0,0003354	0,0003476	+ 3,5
3	0,0006708	0,0006794	+ 1,2
4	0,0008385	0,0008532	+ 1,7

Precipitatul se filtrează pe o pîlnie Hirsch prin hîrtie de filtru bandă albă şi se spală de 7—8 ori cu cîte 5 cm^3 cu apă distilată, prinzînd filtratul într-un flacon conic de 500 cm^3. Excesul de azotat de argint se titrează cu o soluţie de tiocianat de amoniu de 0,1 N.

La 1 cm^3 soluţie de azotat de argint 0,1 N corespund 0,0056 g Cd.

Rezultatele obţinute sînt indicate în tabela 1.

II. Metoda colorimetrică

Datorită faptului că precipitatul roz-violaceu de tetratiocianatodiaminocromat (III) de cadmiu obţinut în reacţia (1) este solubil în acetonă, s-a stabilit şi metoda colorimetrică de determinare a cadmiului.

Modul de lucru

Cu ajutorul unei microbiurete s-au luat probe de soluţie de sulfat de cadmiu, ce conţin 0,001—0,010 g cadmiu, la care s-au adăugat 3—5 picături de acid sulfuric 25% şi apoi, picătură cu picătură sub agitare, o soluţie RA 3% proaspăt preparată, în aşa fel încît la sfîrşitul precipitării soluţia deasupra precipitatului să rămînă intens colorată în roşu-violet. Precipitatul lăsat la temperatura camerei circa 30 min s-a trecut cantitativ cu eter pe creuzetul filtrant G_3. El s-a dizolvat direct pe creuzet cu acetonă, prinzîndu-se filtratul într-un balon cotat de 100 cm^3; s-a adus la semn cu apă distilată.

Măsurările colorimetrice s-au efectuat cu un fotocolorimetru tip Lange, folosind curbele-etalon.

Pentru obţinerea curbei-etalon se prepară o soluţie de sare Reinecke cu titrul T = 0,0377 g/cm^3, cu ajutorul căreia se obţin trei soluţii-etalon, ce corespund concentraţiilor indicate în grafic. Soluţiile s-au colorimetrat. În aceeaşi zi s-au colorimetrat şi soluţiile de analizat. Valorile obţinute sînt redate în tabela 2.

Concluzii

Metodele stabilite permit determinarea rapidă şi precisă a ionului Cd^{2+}.

1. Charlot, G şi Bezier, D. În: Quantitative Inorganic Analysis Methuen, London, 1957.
2. Liteanu, C. În: Chimie analitică cantitativă. Volumetria Ed. didactică şi pedagogică, Bucureşti, 1964.
3. Spacu, P. şi Hlevca, G. În: Studii şi cercetări de chimie, **3**, nr. 3—4 1955.
4. Charlot, G. În: Les méthodes de la chimie analytique, Ed. Masson Paris, 1966.
5. Spacu, P. şi Hlevca, G. În: Buletin ştiinţific. Secţiunea de ştiinţe tehnice şi chimice, **5**, 1953.
6. Spacu, P. şi Teodorescu, Gr. În: Rev. Chim. **8**, nr. 1—43, 1957.
7. Teodorescu, Gr. şi Dinescu, A. În: Bul. Inst. Polit. Bucureşti, **26**, nr. 1, 1964, p. 49.
8. Teodorescu, Gr. şi Niculescu, I. În: Bul. Inst. Polit. Bucureşti, **29**, nr. 4, 1967, p. 43.
9. Teodorescu, Gr. În: Bul. Inst. Polit. Bucureşti, **29**, nr. 5, 1967, p. 83.
10. Teodorescu, Gr. În: Bul. Inst. Polit. Bucureşti, **29**, nr. 5, 1967, p. 84.
11. Teodorescu, Gr. şi Niculescu, I. În: Bul. Inst. Polit. Bucureşti, **30**, nr. 1, 1967, p. 17.
12. Teodorescu, Gr. şi Lupu, A. În: Bul. Inst. Polit. Bucureşti, **30**, nr. 5—6, 1968, p. 59.

H. Sanielevici, J. Reichel, L. Floru

NOI COLORANȚI DERIVAȚI AI ACIDULUI BROMAMINIC

II. CONTRIBUȚII LA PROBLEMELE RELAȚIEI DINTRE STRUCTURĂ-CULOARE LA UNII COLORANȚI DERIVAȚI AI ACIDULUI BROMAMINIC

În nota I s-au arătat sinteza unor coloranți derivați ai acidului bromaminic, precum și rezultatele analizelor elementare și ale cromatografiei pe hîrtie.

În cele ce urmează se vor discuta rezultatele analizelor spectrale și tinctoriale și interpretarea acestora.

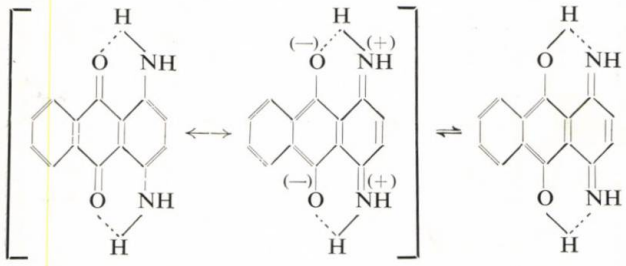
1. Analiza spectrală

Toți coloranții obținuți au fost supuși analizei spectrale cu ajutorul unui spectofotometru Perkin-Elmer. Au fost ridicate spectre atît în domeniul vizibil, cît și în ultraviolet. Întrucît în cazul tuturor spectrelor în UV maximele se situează între 250 și 270 nm, aceste aspecte neprezentînd un interes deosebit în studiul efectuat, interpretarea s-a făcut numai cu privire la datele obținute în regiunea vizibilă a spectrului.

Coloranții cu grupări sulfonice (1, 2, 2*, 3) și cei cationici (1^c, 1C, 1γ, 2^c, 2C, 3^c) au fost dizolvați în apă, iar restul (1^a, 1^b, 1A, 1B, 1α, 2^a, 2^b, 2A, 2α, 3^a, 3A) în alcool etilic absolut.

În tabela 1 sînt prezentate datele analizei spectrale pentru toți coloranții obținuți.

La interpretarea spectrelor s-a pornit de la faptul că în cazul 1,4-diaminoantrachinonei există următoarea reprezentare de echilibru și de mezomerie:



În această reprezentare se scoate în evidență starea parțial chinoidă a nucleului ce conține cele două grupe aminice, structura-limită fiind formulată cu ionizare internă, în așa fel încît diferențele de sarcini se compensează prin stabilirea unor legături de hidrogen.

În concordanță cu cele arătate, orice modificare structurală care slăbește sarcina pozitivă la azotul aminic are drept efect o deplasare a absorbției luminii către lungimi de undă mai mici și invers.

Astfel, grupele electronodonoare în poziția 2 ar trebui să deplaseze absorbția luminii spre lungimi de undă mai mici, iar grupele electronoacceptoare, în aceeași poziție 2, să deplaseze absorbția de lumină spre lungimi de undă mai mari.

În privința modificărilor grupei aminice din poziția 4 era de presupus o deplasare spre lungimi de undă mai mici în toate cazurile de carboxialchilare sau acilare. De asemenea, arilarea sau alchilarea grupei aminice din poziția 4 — era de așteptat să fie însoțită ca în toate cazurile cunoscute din literatură, de deplasări spre lungimi de undă mai mari, în timp ce acilarea grupei aminice din poziția 4 — trebuia să fie însoțită de o deplasare hipsocromă.

Datele analizei spectrale au fost grupate în așa fel încît să ușureze posibilitatea de interpretare.

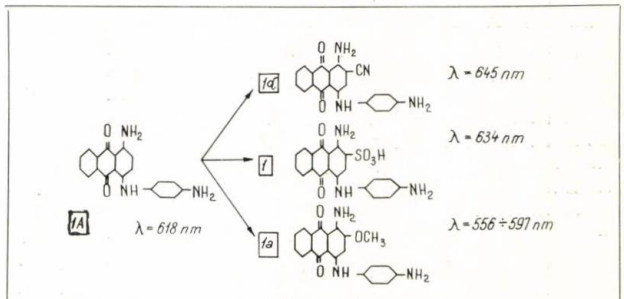
A. *Considerații asupra efectelor substituției în poziția 2 a sistemului antrachinonic*

Spectrele în domeniul vizibil confirmă întrutotul principiul fundamental enunțat la începutul acestui capitol, și anume că prezența grupelor electronoacceptoare în poziția 2 a sistemului antrachinonic deplasează maximul de absorbție spre lungimi de undă mai mari, întrucît determină o creștere a sarcinii pozitive a azotului, în timp ce prezența substituenților electronodonori îl deplasează către lungimi de undă mai mici.

Astfel, așa cum rezultă din figura 1, colorantul 1A, care în poziția 2 a nucleului antrachinonic nu are nici un substituent, are maximum de absorbție la $\lambda = 618$ nm. Introducerea grupelor electronoacceptoare —CN și $—SO_3H$ pozitivează azotul aminic din poziția 1, ceea ce determină un salt al maximului de absorbție pentru colorantul 1α la un $\lambda = 645$ nm, grupa —CN avînd un caracter mai puternic electronoacceptor, și, respectiv, pentru colorantul 1 la un $\lambda = 634$ nm. Dimpotrivă, introducerea unei grupe electronodonoare, $—OCH_3—$, slăbește sarcina pozitivă a azotului aminic, ceea ce are drept consecință o deplasare a maximului de absorbție a colorantului 1^a la un $\lambda = 556—597$ nm.

Și în alte cazuri se observă (fig. 2,3) aceleași deplasări batocrome la introducerea în poziția 2 a substituenților electronoacceptori (2A → 2α, $\lambda = 543$ nm la $\lambda = 540—575$ nm și 3A → 3, $\lambda = 579$ (622) la $\lambda = 606$ (650) nm și aceleași deplasări hipsocrome la introducerea substituenților electronodonori (2A → 2a, $\lambda = 543$ nm la $\lambda = 522$ nm și 3A → 3a, $\lambda = 579$ (622) nm la $\lambda = 554$ (578) nm.

Chiar și după ce grupa amino din nucleul fenilic lateral a fost carboxialchilată și ulterior colorantul s-a cuaternizat, sub-



Schema 1.

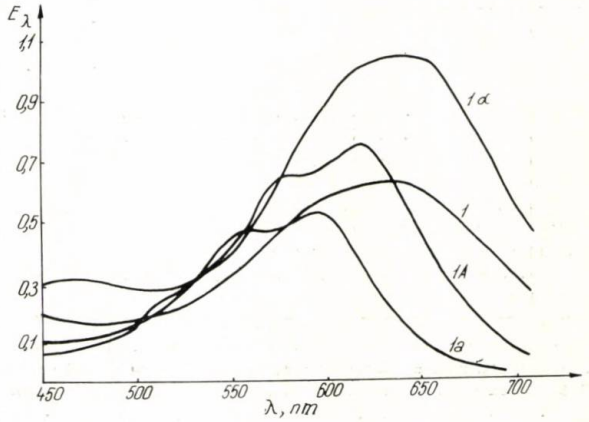


Fig. 1.

Tabela 1

REZULTATELE ANALIZEI SPECTRALE

Nr. col.	λ, nm	k_λ	Nr. col.	λ_{nm}	k_λ	Nr. col.	λ, nm	k_λ
1	634 (233) 255 281	11 983 27 344 32 754 20 472	2	528 251,5	5 516 40 477	3	606 (650) 252,5	32 294 30 271 95 333
1a	397—400 (507) 556 597 257 281—4	4 081 6 743 13 198 15 188 47 729 19 092	2a	522 554 255	2 143 1 764 10 974	3a	554 578 229 256 309	12 726 12 143 26 064 37 258 7 072
1b	516 596 256,5 282 322—31	4 754 2 403 32 637 17 894 10 282	2b	488 516 550 256,5	5 424 6 549 4 955 51 920			
1c	550 257,5	19 958 33 594	2c	518 257,5	80% 4 426 32 381	3c	548 (588) 257	80% 6 600 80% 5 687 31 056
1A	396 530 618 250 279	2 620 11 590 13 320 34 800 20 585	2A	543 251 270	8 575 42 511 22 887	3A	579 622 247 276	7 784 7 472 26 950 10 239
1B	570 256	5 810 29 544						
1C	560 256 (286) (353)	100% 7 612 80% 9 540 35 974 21 175 6 967	2C	520 252	4 845 80% 6 057 61 423			
1α	468 645 237 249 280	2 810 9 137 32 522 33 012 19 064	2α	540 575 251,5 272	9 288 7 345 46 086 25 791			
1γ	506 640 260 (287)	1 590 80% 2 072 3 177 80% 3 971 21 299 14 001						
2*	510 250,5 (280)	5 966 45 442 18 986						

A 1,4-diamino-2-metoxi-antrachinona

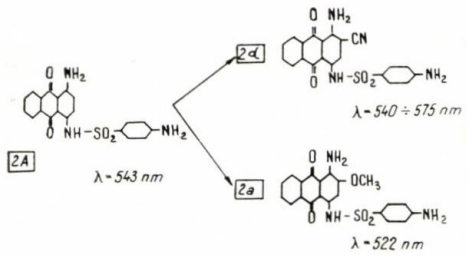
$\lambda = 537$
$\lambda = (576)$

B 1,4-diaminoantrachinon-2-sulfonic

$\lambda = 568$
$\lambda = (605)$

C 1,4-diaminoantrachinona

$\lambda = 595{,}6$
$\lambda = (551{,}3)$



Schema 2.

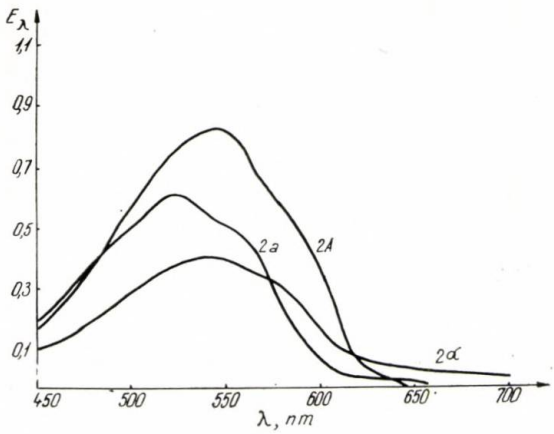
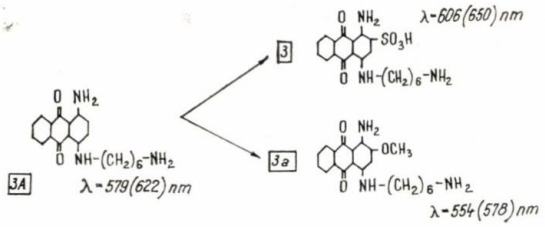


Fig. 2.



Schema 3.

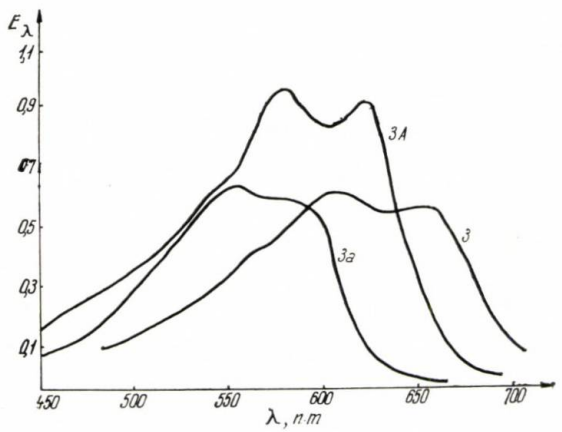
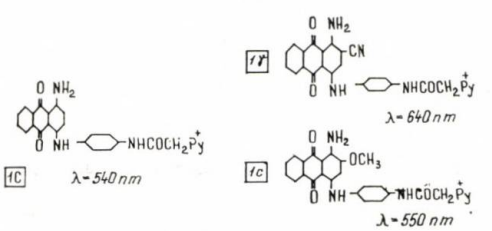


Fig. 3.



Schema 4.

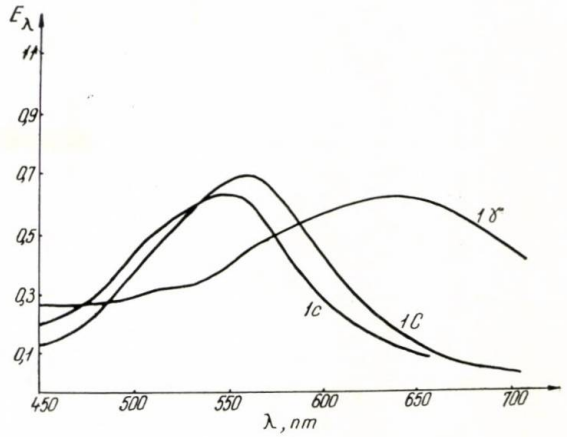
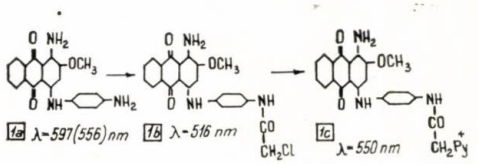


Fig. 4.



Schema 5.

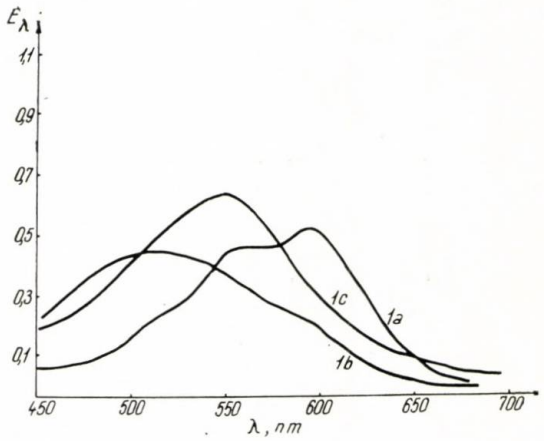
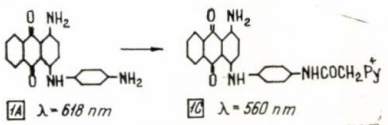


Fig. 5.



Schema 6.

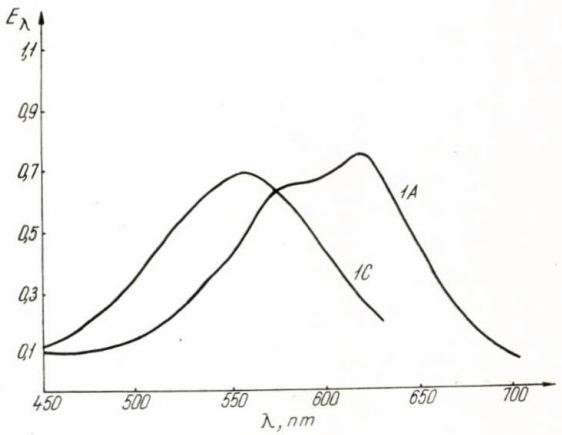


Fig. 6.

stituţiile din poziţia 2 ale nucleului antrachinonic nu au făcut decît să confirme principiul fundamental iniţial (fig. 4).

B. *Consideraţii asupra efectului carboxialchilării urmate de cuaternizare*

Modificarea grupei aminice din nucleul arilic sau alchilic lateral prin carboxialchilare sau acilare duce în toate cazurile, ca de altfel şi în cele cunoscute din literatura de specialitate, la efecte hipsocrome.

Transformarea ulterioară a acestor derivaţi în săruri de piridiniu prin cuaternizare prezintă, în general, un mic efect batocrom, faţă de combinaţiile precedente (fig. 5—10). Acest fapt este demonstrat destul de bine în exemplele următoare.

De remarcat faptul că efectul carboxialchilării se face simţit mult mai pregnant în cazul în care în poziţia 4 există un rest aminic legat de un aril (1a → 1b → 1c ($\lambda = 597 \rightarrow 516 \rightarrow 550$ nm) şi 1A → 1C ($\lambda = 618 \rightarrow 560$ nm). Grupa amino din catena laterală, care în mod normal determină un efect de conjugare, datorită electronilor ei neparticipanţi, efect ce se transmite prin dublele legături conjugate din ciclul benzenic şi parţial prin legătura —NH— către sistemul antrachinonic, fiind blocată prin carboxialchilare, nu mai contribuie în calitatea sa de auxocrom la o deplasare batocromă.

În cazul existenţei unui lanţ alchilic lateral legat de sistemul antrachinonic prin legătura —NH— şi terminat cu o grupare $—NH_2$, nici aceasta nu-şi poate manifesta influenţa de auxocrom asupra întregului sistem, datorită lanţului alifatic care nu permite decît un slab efect de inducţie. În consecinţă, blocarea acestei grupe prin carboxialchilare ($3^a \rightarrow 3^c$) nu va influenţa decît în mică măsură deplasarea hipsocromă ($\lambda = 554 \rightarrow 548$).

Deplasări hipsocrome slabe se observă şi în cazul carboxialchilării sau acilării grupei amino laterale, cînd legătura cu sistemul antrachinonic din poziţia 4 se face printr-o grupă $—NH—SO_2—$, care împiedică conjugarea.

Blocarea grupei amino laterale nu va influenţa decît în mică măsură deplasarea hipsocromă, deoarece grupa amino chiar şi liberă fiind nu-şi poate exercita total influenţa ei. Aceasta rezultă destul de evident în cazurile 2A → 2C ($\lambda = 543 \rightarrow 520$), $2^a \rightarrow 2^b \rightarrow 2^c \rightarrow$ ($\lambda = 522 \rightarrow 516 \rightarrow 518$) şi $2 \rightarrow 2^*$ ($\lambda = 528 \rightarrow 510$).

C. *Consideraţii asupra arilării, alchilării şi acilării grupei amino din poziţia* 4

Aşa cum era de aşteptat, în toate cazurile cînd poziţia 4^a a sistemului antrachinonic este ocupată de un rest aminic legat de un aril sau alchil, se observă o deplasare a maximului de absorbţie către lungimi de undă mai mari. Dimpotrivă, în cazul în care poziţia 4^a are o legătură $—NH—SO_2—$, care împiedică în bună parte conjugarea cu nucleul antrachinonic, se observă o deplasare către lungimi de undă mai mici. Acest fapt rezultă destul de evident din figurile 11 şi 12 şi schemele 11, 12 şi 13.

În exemplele: A → 1^a ($\lambda = 537 \rightarrow 597$), A → 2^a ($\lambda = 537 \rightarrow 522$), B → 1 ($\lambda = 568 \rightarrow 634$), B → 2 ($568 \rightarrow 528$), C → 1A ($\lambda = 595 \rightarrow 618$), C → 2A ($\lambda = 595 \rightarrow 543$) se confirmă pe deplin observaţiile făcute anterior.

Se poate considera că datele analizei spectrale au confirmat principiul fundamental enunţat la începutul capitolului. În acelaşi timp, însă, autorii nu au pretenţia de a fi epuizat în interpretările efectuate toate influenţele pe care le exercită numeroşii substituenţi din molecula coloranţilor asupra culorii acestora, tocmai datorită acestei complexităţi.

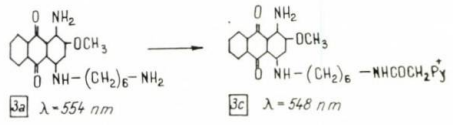
2. Analiza tinctorială

Analizei tinctoriale au fost supuşi toţi coloranţii obţinuţi, în afară de cloracetilderivaţii care nu prezentau interes a fi studiaţi drept coloranţi, datorită posibilităţii relativ uşoare de hidroliză a clorului.

Coloranţii obţinuţi au fost împărţiţi în trei grupe: coloranţi acizi (1, 2, 2*, 3), coloranţi de dispersie (1^a, 1A, 1α, 2^a, 2A, 2α, 3^a, 3A) şi coloranţi cationici (1^c, 1C, 1γ, 2^c, 2C, 3^c).

Pentru coloranţii acizi s-au executat vopsiri pe lînă şi poliamide (relon), pentru coloranţii de dispersie-vopsiri pe relon, poliesteri (terom) şi poliacrilonitril (melana), iar cu cei cationici s-au efectuat vopsiri pe melana.

Culoarea obţinută pe diversele fibre a fost caracterizată în conformitate cu C. I. Hue Chart.



Schema 7.

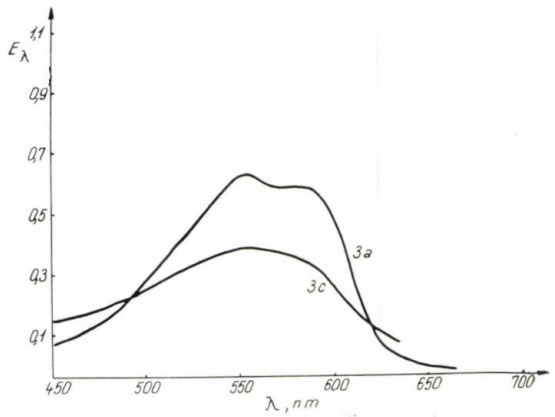
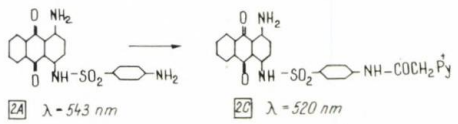


Fig. 7.



Schema 8.

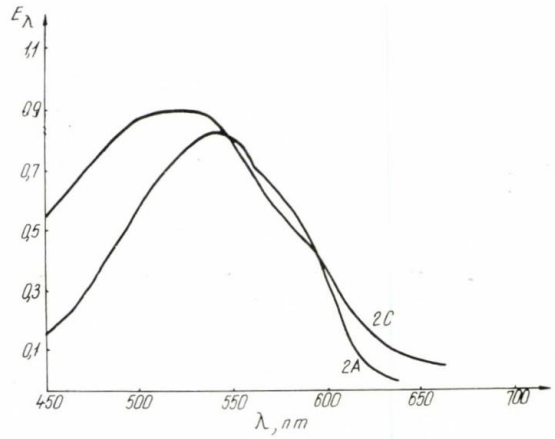
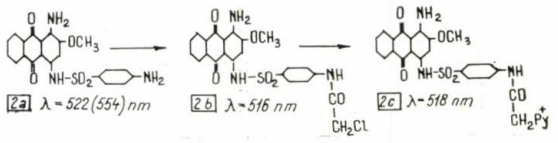


Fig. 8.



Schema 9.

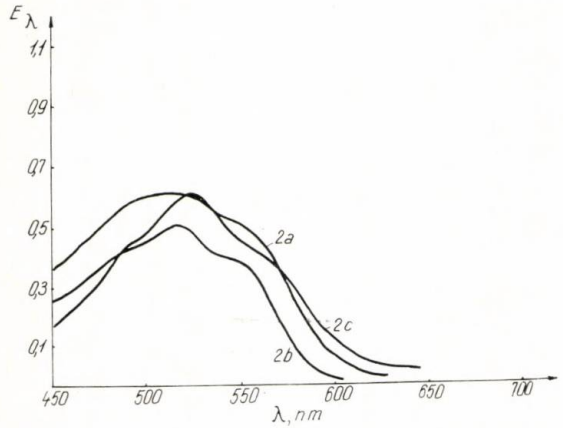
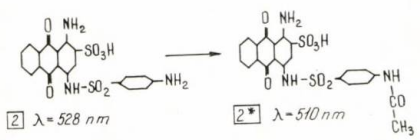


Fig. 9.



Schema 10.

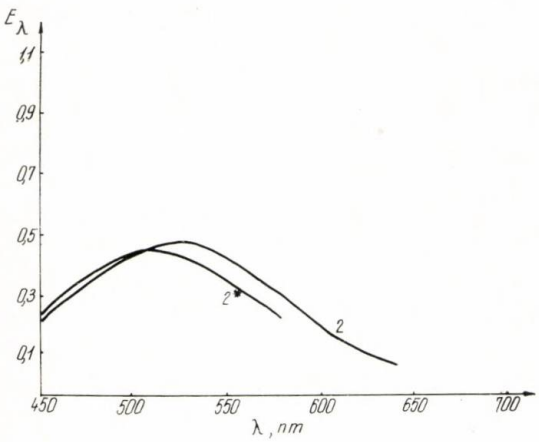
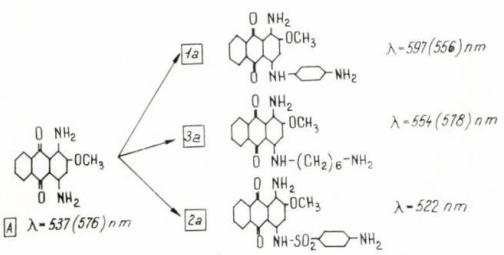


Fig. 10.



Schema 11.

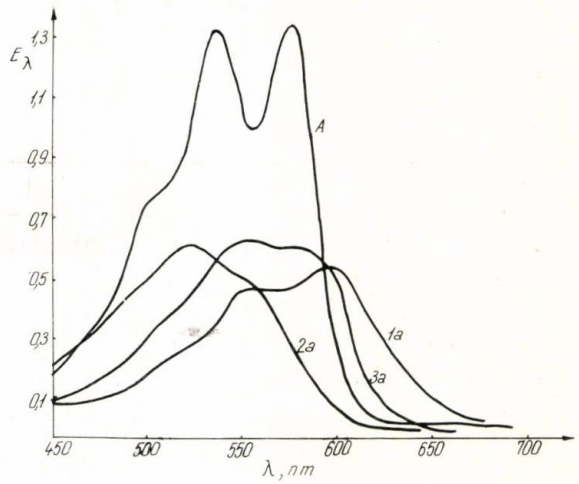
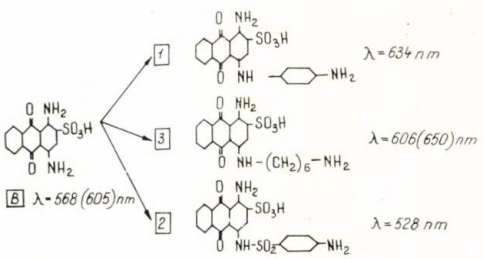


Fig. 11.



Schema 12.

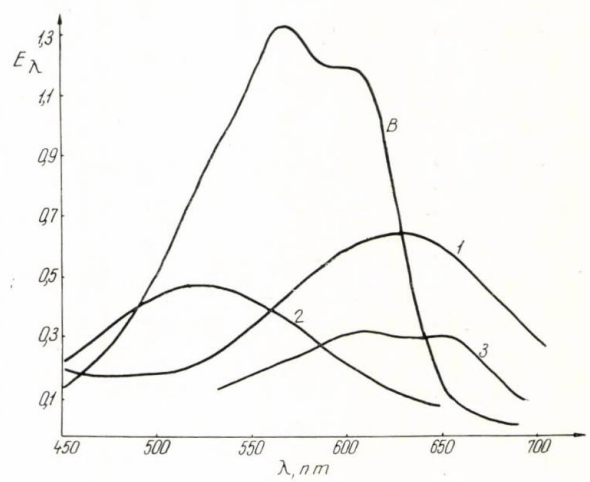
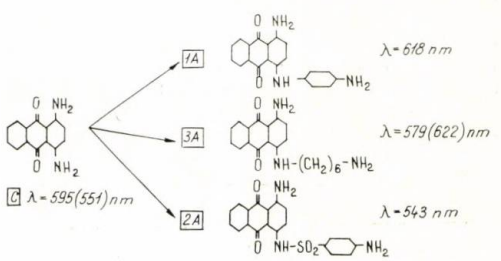


Fig. 12.



Schema 13.

Tabela 2

REZULTATELE PROBELOR TINCTORIALE

Nr.	Nr. col.	Culoarea obținută				Rezistența pe												Obs.
						lînă				relon				terom				melana				
		lînă	relon	terom	melana	L	E	S	T	L	E	S	T	L	E	S	T	L	E	S	T	
1	1	verde-albăstrui acid 40	verde-albăstrui acid 40	—	—	7	2	4	—	5	—	4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
2	1a	—	violet-albăstrui 37—38	albastru-roşcat 38	violet-albăstrui 13	—	—	—	—	4—5	—	4	4—5	3—4	—	5	4—5	6	—	4—5	—	
3	1A	—	verde-albăstrui 40	verde-albăstrui 39	albastru-verzui 28	—	—	—	—	4—5	—	5	4—5	4	—	5	4—5	6	—	5	—	
4	1α	—	verde 40	verde 18	verde-albăstrui 16—17	—	—	—	—	3—4	—	4	4	4—5	—	5	5	6	—	5	—	
5	1c	—	—	—	violet-roşcat 35	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	5—6	—	5	—	
6	1C	—	—	—	albastru-roşcat 13	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	5	—	5	—	
7	1γ	—	—	—	verde-albăstrui 16—17	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	7	—	5	—	
8	2	violet acid 10—11	violet acid 10—11	—	—	5—6	2—3	3—4	—	3	—	5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
9	2*	bordo acid 27	bordo acid 27	—	—	5	3	3	—	3	—	5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
10	2a	—	roz-albăstrui 51	roz-albăstrui 51	roz-albăstrui 49—50	—	—	—	—	4—5	—	3—4	4	6	—	5	5	6—7	—	5	—	
11	2A	—	violet 11	violet-roşcat 10—11	violet-roşcat 11	—	—	—	—	4—5	—	4—5	2—3	5	—	5	5	6—7	—	5	—	
12	2α	—	violet 37	violet 37	violet 12	—	—	—	—	3—4	—	4—5	4	5—6	—	5	5	6—7	—	5	—	
13	2c	—	—	—	roz-albăstrui 50	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	6—7	—	5	—	
14	2C	—	—	—	roşu-albăstrui 10	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	6—7	—	4—5	—	
15	3	albastru acid 14	albastru acid 14	—	—	4—5	3	2—3	—	4	—	4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
16	3a	—	violet 12	violet 12	violet-roşcat 11	—	—	—	—	4—5	—	5	3—4	4	—	5	4	7	—	5	—	
17	3A	—	albastru-roşcat 13	albastru-roşcat 13—14	violet-albăstrui 13	—	—	—	—	3—4	—	4—5	4	3	—	5	5	6	—	5	—	
18	3c	—	—	—	violet-roşcat 10	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	6	—	5	—	

L = lumină după Xenotest; E = egalizare; S = spălat 40°C; T = termofixare.

Vopsirile şi determinarea rezistenţelor au fost executate în cadrul Laboratorului central coloristic al M.I.Ch., în conformitate cu standardele în vigoare.

Rezistenţele la lumină au fost determinate la Xenotest, care dă în majoritatea cazurilor rezultate inferioare rezultatelor care se obţin la lumina de zi.

În tabela 2 se arată rezultatele analizelor tinctoriale.

În urma analizelor tinctoriale, se pot trage unele concluzii referitoare atît la relaţia culoare-structură, cît şi la relaţia structură-rezistenţă.

Deosebit de evident se observă variaţia culorii obţinute pe relon în funcţie de structura colorantului, în seria 1, 1^a, 1A, 1α. Aceşti patru coloranţi diferă între ei prin substituentul ce se află în poziţia —2 a nucleului antrachinonic. Aşa cum era de presupus, prezenţa unui substituent electronoacceptor (SO_3H, CN) are drept efect o închidere a culorii — un efect batocrom pronunţat. Astfel, 1α, care are în poziţia —2 o grupă CN, are o culoare verde 40, în timp ce colorantul 1A, care în poziţia —2 nu are nici un substituent, este mai deschis, avînd o culoare verde-albăstrui 40, iar 1^a, care are o grupă electronodonoare (OCH_3), în această poziţie este şi mai deschis (violet-albăstrui 37—38). Prezenţa unei grupări electronodonoare are drept efect o deschidere pronunţată a culorii.

Acelaşi fenomen se observă şi în seriile 2, 2^a, 2A, 2α şi 3, 3A, 3a. Dacă 2α (cu grupa CN) are culoarea pe relon violet 37, la 2A (fără substituent în poziţia —2) se observă o deplasare hipsocromă spre violet 11, iar la 2^a (cu grupa OCH_3) deschiderea culorii ajunge la roz-albăstrui 37.

Şi în seria 3, 3A, 3^a se menţine o aceeaşi legătură între structura colorantului şi culoarea lui. Astfel, colorantul 3 (cu grupa SO_3H) este albastru 14, 3A (fără substituent în poziţia —2) este albastru-roşcat 13, iar colorantul care în poziţia —2 are un substituent electronodonor (3a) are culoare violet 12.

Acilarea grupei amino din lanţul lateral, urmată de cuaternizare, are drept efect, ca de altfel în toate cazurile cunoscute în literatură, o deschidere a culorii, în comparaţie cu produsul neacilat iniţial. Astfel, colorantul 1^a este violet-albăstrui 13, iar colorantul cationic derivat din el, 1^c este violet-roşcat 35. La fel este cazul la 1A — albastru-verzui 28 şi 1C — albastru-roşcat 13, la 2A — violet-roşcat 11 şi 2C — roşu-albăstrui 10, 1a 3^a — violet 12 şi la 3^c — violet-roşcat 10, precum şi la coloranţii acizi 2 — violet acid 10—11 şi 2* — bordo acid 27.

De asemenea, prezintă interes o serie de consideraţii legate de influenţa asupra culorii a grupelor ce separă sistemul cromoforic antrachinonic de lanţul lateral introdus în poziţia —4 (ca urmare a substituţiei bromului).

În toate cazurile cînd poziţia a 4-a a sistemului antrachinonic este ocupată de un rest aminic, fie că acest rest este legat de un aril sau de un alchil, se observă o deplasare *batocromă*. Dimpotrivă, dacă această poziţie este ocupată de o grupă —$NHSO_2$, se observă o deplasare *hipsocromă*.

Deplasarea batocromă mai puternică se observă în cazul în care restul aminic este legat de un aril decît de un alchil. Acest lucru este explicabil deoarece gruparea amino liberă, care este un auxocrom, ce se află în catena laterală, determină un efect de conjugare, datorită electronilor ei neparticipanţi, efect ce se transmite prin dublele legături conjugate din ciclul benzenic şi parţial prin legătura —NH— ce face legătura cu sistemul antrachinonic.

Deplasarea batocromă mai redusă observată în cazul în care grupa —NH— este legată de un alchil ce se termină cu o grupă —NH_2 liberă, se explică prin imposibilitatea grupei —NH_2 de a-şi manifesta influenţa de auxocrom asupra întregului sistem, datorită lanţului alifatic care nu permite un efect de conjugare. Totuşi, deplasarea batocromă este evidentă, datorită alichilării grupei amino din poziţia —4, or se ştie că alchilările au drept efect o deplasare batocromă.

Acilările aminelor au în toate cazurile efecte hipsocrome, datorită întreruperilor — mai mult sau mai puţin totale — ce se realizează în sistemul dublelor legături conjugate. Acest fapt explică şi deplasările hipsocrome din coloranţii care au în poziţia —4 legături —NH—SO_2—. Blocarea electronilor neparticipanţi ai grupei NH_2 prin acetilare (colorantul 2*) are, de asemenea, drept efect o deplasare hipsocromă.

Din rezultatele probelor tinctoriale — referitor la rezistenţele obţinute pe diferite fibre — se pot trage o serie de concluzii.

Se observă o rezistenţă superioară la lumină pe lînă faţă de relon la coloranţii acizi (1, 2, 2*, 3). Astfel, indicii obţinuţi pe lînă sînt 7, 5—6, 5, 4—5, în timp ce pe relon scad cu 1—2 puncte, 5, 3, 3, 4. Acest fenomen se întîlneşte şi în alte cazuri, fără a se putea trage concluzii eficiente. Posibil ca compactizarea mai mare a fibrei de relon în comparaţie cu cea de lînă, precum şi porii mai mari existenţi în lînă să determine o rezistenţă mai scăzută a acestor coloranţi acizi pe relon.

În toate cazurile se obţin indici buni şi foarte buni la tratamente umede şi termofixare cu toate cele trei grupe de coloranţi acizi, de dispersie şi cationici. Rezistenţele bune la termofixare se explică prin masa moleculară mare a coloranţilor, cunoscîndu-se faptul că în numeroase cazuri coloranţii din seria antrachinonică care posedă, în general, mase moleculare mari, au rezistenţe ridicate la termofixare.

Din datele prezentate în tabelă rezultă că atît coloranţii de dispersie, cît şi cei cationici prezintă rezistenţe superioare la lumină pe poliacrilonitril şi poliesteri şi puţin mai slabe pe poliamide.

Coloranţii cationici dau rezistenţe superioare pe melana, datorită caracterului anionic al fibrei care determină fixarea chimică a colorantului de grupele acide din macromoleculă. Totodată se presupune că ar avea loc şi o dizolvare a colorantului în fibră.

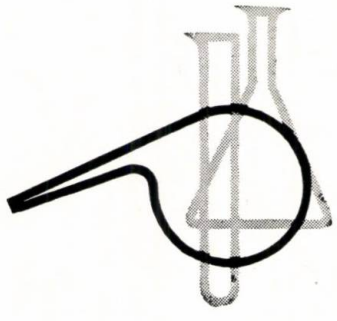
Rezistenţele superioare la lumină ale coloranţilor de dispersie pe melana se explică atît prin afinitatea coloranţilor de dispersie pentru fibrele hidrofobe, cît şi prin posibilitatea unei interacţiuni ale grupelor NH_2 din coloranţi cu grupele acide din fibră. Acest al doilea factor care ar putea duce la o creştere a rezistenţei la lumină nu se găseşte în cazul fibrelor poliesterice, unde vopsirea se face numai datorită « dizolvării » colorantului în fibră.

Concluzii

1. Pe baza datelor furnizate de analizele spectrale s-au putut face o serie de consideraţii teoretice referitoare la efectele pe care le au asupra culorii prezenţa anumitor grupe funcţionale în structura coloranţilor. Datele obţinute reflectă, în general, punctul de vedere emis iniţial de către autori.

2. Datele analizelor tinctoriale au permis găsirea anumitor relaţii între structura coloranţilor, culorile obţinute şi rezistenţele pe fibră. Totodată, pe baza analizelor tinctoriale şi a rezistenţelor vopsirilor pe fibră, s-au scos în evidenţă coloranţii care pot prezenta interes aplicativ.

3. Analizele tinctoriale confirmă datele analizelor spectrale, în sensul concordanţei efectelor pe care le au introducerea anumitor substituenţi în molecula colorantului atît asupra deplasărilor maximelor de absorbţie, cît şi asupra modificărilor care se produc în vopsirile pe fibră.



★ ★ ★ SCURTE COMUNICĂRI ★ ★ ★

L. Caton, I. Herinean şi I. Axinte: **Determinarea complexometrică a unor microcantităţi de zinc în prezenţa mai multor ioni străini**

În unele produse sau materiale, zincul se găseşte în cantităţi foarte mici, alături de diferite proporţii de alte elemente, ca, de exemplu: staniul, fierul, cobaltul, nichelul, cuprul, plumbul, calciul, magneziul etc. În asemenea condiţii, determinarea cantitativă a zincului se face, de cele mai multe ori, anevoios sau necesită o aparatură costisitoare care nu se găseşte totdeauna în orice laborator. O metodă la îndemîna oricui şi care duce la rezultate bune este metoda complexometrică, literatura de specialitate citînd multe metode de dozare complexometrică a zincului cu exactitate de 0,1—1%. Astfel [1], zincul poate fi determinat, alături de mangan şi magneziu, folosind negru eriocrom T ca indicator sau în mediu uşor acid în prezenţa ionilor de cupru, nichel, calciu, magneziu, aluminiu, întrebuinţînd indicatorii xilenol-oranj sau albastrul de metiltimol, complexînd metalele grele cu fluorură de sodiu şi cianură de potasiu [2, 3]. Unii autori [4] evită posibilitatea blocării indicatorului negru eriocrom T utilizînd ca indicator murexidul, la $pH = 8—9$. Alţii [5] determină zincul din pirite şi marcasite, în prezenţa negrului eriocrom T ca indicator, folosind ca agenţi complexanţi trietanolamina şi cianura de potasiu. În general, determinarea zincului în prezenţa unor metale se face după mascarea acestora şi decomplexarea sa selectivă sau prin extragere sub formă de complex de zinc în diferiţi solvenţi organici [6, 7].

Avînd în vedere importanţa pe care o prezintă micile cantităţi de zinc din unele produse sau materiale, în lucrarea de faţă s-a căutat a se fundamenta o metodă rapidă de dozare a unor asemenea cantităţi de zinc în prezenţa mai multor ioni:

Fe^{3+}, Sn^{4+}, Pb^{2+}, Cu^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Ca^{2+}, Mg^{2+}, ţinînd seama de proprietatea complexantă a cianurii de potasiu şi a trietanolaminei în mediu slab alcalin. Ionii Mg^{2+}, Ca^{2+}, şi Pb^{2+} necomplexaţi pot fi uşor titraţi în prezenţa negrului eriocrom T, acţiunea lor fiind astfel înlăturată. Determinarea zincului se face după adăugarea de aldehidă formică pentru decomplexarea acestuia [8]. În cazul cantităţilor mari de fier care îngreuiază sezizarea virajului indicatorului prin culoarea galbenă a complexului de fier sau prin blocarea indicatorului, se recomandă uti-

Tabela 1

Nr. crt.	Zn introdus în probă mg	Ioni străini adăugaţi, mg								Zn găsit în probă, mg	E, %	Observaţii
		Ca^{2+}	Mg^{2+}	Ni^{2+}	Co^{2+}	Cu^{2+}	Pb^{2+}	Sn^{4+}	Fe^{3+}			
1	1,224	0,3204	0,2330							1,229	+0,40	
2										1,223	—0,08	
3										1,229	+0,40	
4										1,229	+0,40	
5	1,224	0,3204	0,2330	0,2290						1,229	+0,40	
6										1,223	—0,08	
7										1,229	+0,40	
8										1,229	+0,40	
9	1,224	0,3204	0,2330	0,2290	0,2300					1,229	+0,40	
10										1,223	—0,08	
11										1,229	+0,40	
12										1,223	—0,08	
13	1,224	0,3204	0,2330	0,2290	0,2300	0,2540				1,223	—0,08	
14										1,229	+0,40	
15										1,229	+0,40	
16										1,223	—0,08	
17	1,224	0,3204	0,2330	0,2290	0,2300	0,2540	0,8290			1,229	+0,40	
18										1,223	—0,08	
19										1,223	—0,08	
20										1,229	+0,40	
21	1,224	0,3204	0,2330	0,2290	0,2300	0,2540	0,8290	0,4740		1,223	—0,08	
22										1,229	+0,40	
23										1,229	+0,40	
24	1,224	0,3204	0,2330	0,2290	0,2300	0,2540	0,8290	0,4740	0,4460	1,229	+0,40	
25										1,229	+0,40	
26										1,223	—0,08	E%=0,21

$\overline{X} = 1,226$; $\sigma = \pm 3,05 \cdot 10^{-3}$; $s = \pm 0,6 \cdot 10^{-3}$; $\%\, s = \pm 0,048$; $X_a = 1,226 \pm 0,6 \cdot 10^{-3}$

Tabela 2

Nr. crt.	Zn introdus în probă, mg	$\frac{[Zn^{2+}]}{[Ca^{2+}]}$	$\frac{[Zn^{2+}]}{[Mg^{2+}]}$	$\frac{[Zn^{2+}]}{[Fe^{3+}]}$	$\frac{[Zn^{2+}]}{[Sn^{4+}]}$	$\frac{[Zn^{2+}]}{[Ni^{2+}]}$	$\frac{[Zn^{2+}]}{[Pb^{2+}]}$	$\frac{[Zn^{2+}]}{[Cu^{2+}]}$	$\frac{[Zn^{2+}]}{[Co^{2+}]}$	Zn găsit în probă, mg					Media, mg	E, %
										1	2	3	4	5		
1	0,9181	1 : 3	1 : 3	1 : 3	1 : 3	1 : 3	1 : 3	1 : 3	1 : 3	0,9172	0,9238	0,9238	0,9172	0,9107	0,9185	+0,04
2	0,9181	1 : 5	1 : 5	1 : 5	1 : 5	1 : 5	1 : 5	1 : 5	1 : 5	0,9172	0,9238	0,9172	0,9172	0,9238	0,9198	+0,18
3	0,1530	1 : 10	1 : 10	1 : 10	1 : 10	1 : 10	1 : 10	1 : 10	1 : 10	0,1520	0,1520	0,1540	0,1540	0,1520	0,1528	—0,13
4	0,1220	1 : 20	1 : 20	1 : 20	1 : 20	1 : 20	1 : 20	1 : 20	1 : 20	0,1219	0,1222	0,1219	0,1222	0,1209	0,1218	—0,13
5	0,0610	1 : 40	1 : 40	1 : 40	1 : 40	—	—	—	—	0,06103	0,06103	0,0605	0,06103	0,06103	0,06092	—0,15

Tabela 3

PRELUCRAREA DATELOR DIN TABELA 2

Seria de determinări	$\bar{x}$	σ	s	%, s	$x\ a$
1	0,9185	$\pm\ 1{,}73 \cdot 10^{-3}$	$\pm\ 0{,}77 \cdot 10^{-3}$	0,083	$0{,}9185 \pm 0{,}77 \cdot 10^{-3}$
2	0,9198	$\pm\ 3{,}61 \cdot 10^{-3}$	$\pm\ 1{,}62 \cdot 10^{-3}$	0,17	$0{,}9198 \pm 1{,}62 \cdot 10^{-3}$
3	0,1528	$\pm\ 3{,}46 \cdot 10^{-4}$	$\pm\ 1{,}55 \cdot 10^{-4}$	0,10	$0{,}1528 \pm 1{,}55 \cdot 10^{-4}$
4	0,1218	$\pm\ 1{,}70 \cdot 10^{-4}$	$\pm\ 7{,}55 \cdot 10^{-5}$	0,062	$0{,}1218 \pm 7{,}55 \cdot 10^{-5}$
5	0,06092	$\pm\ 2{,}38 \cdot 10^{-5}$	$\pm\ 1{,}06 \cdot 10^{-5}$	0,017	$0{,}06092 \pm 1{,}06 \cdot 10^{-5}$

lizarea acidului ascorbic [5], deoarece acesta, prin acțiunea sa reducătoare și complexantă, permite sesizarea mai netă a virajului indicatorului. Staniul prezent în soluție este trecut sub formă de acid metastanic prin fierberea soluției circa 3—5 min. Prezența unor cantități mari de staniu, împiedicînd determinarea zincului, cere îndepărtarea prealabilă a acidului metastanic format.

Reactivii necesari sînt următorii: soluție de clorhidrat de trietanolamină 20%; soluție de cianură de potasiu 10%; acid ascorbic cristalizat; soluție-tampon preparată din 54 g NH_4Cl și 350 ml NH_4OH 25%; soluție de aldehidă formică 2 M; soluție de amoniac 10%; negru eriocrom T și soluție complexon III M/100.

Modul de lucru. S-a lucrat cu o soluție preparată prin adăugarea peste soluția de zinc de concentrație cunoscută a unor cantități variabile de ioni străini de concentrații apropiate de cele care se găsesc în diferite materiale și produse ori conserve alimentare. Peste volumul cunoscut de soluție luat în lucru, se adaugă 0,05—0,07 g acid ascorbic, și apoi soluția se fierbe pentru reducerea fierului și precipitarea și separarea staniului. După răcire se adaugă în ordine în soluție 2 ml soluție de clorhidrat de trietanolamină 20% 5 ml soluție-tampon și la urmă, după amestecarea soluției, 2—3 ml soluție de cianură de potasiu 10%, apoi se titrează cu o soluție M/100 de complexon III, în prezență de negru eriocrom T pînă la virajul indicatorului; în acest mod au fost titrați ionii Mg^{2+}, Ca^{2+} și Pb^{2+}, evitîndu-se acțiunea lor jenantă. Pentru determinarea zincului, acesta se decomplexează cu 3 ml soluție de formaldehidă 2 M, adăugată cu picătura și agitînd, se titrează în continuare cu soluția de complexon. Titrarea se face adăugînd soluția de complexon, picătură cu picătură, la intervale de 3—4 s, agitînd pînă la virajul culorii. S-a studiat și influența complexanților și a ionilor străini adăugați și s-a constatat următoarele:

— trietanolamina și cianura de potasiu adăugate în concentrații diferite nu influențează dozarea zincului, dar la o concentrație mai mare de cianură de potasiu virajul este mai net;

— în prezența ionilor străini, cu excepția staniului, titrarea zincului după decomplexare cu aldehidă formică are loc fără nici o dificultate; dacă în soluție se găsește și ionul Sn^{4+}, atunci soluția se neutralizează cu amoniac ($pH = 7$—8), după care se fierbe 3—5 min pentru precipitarea staniului sub formă de acid metastanic insolubil în soluția de complexon III. Dacă staniul este prezent în cantități mari, precipitatul de acid metastanic format trebuie îndepărtat, deoarece adsoarbe indicatorul și îngreuiază virajul și, deci determinarea. Ionii Fe^{3+} în cantități mici pot fi mascați cu trietanolamină și cianură de potasiu; în cantități mari îngreuiază determinarea, și atunci este necesar ca Fe^{3+} să fie redus la Fe^{2+} cu acid ascorbic și soluția să se încălzească la 50—60°C. Cantitatea optimă de acid ascorbic depinde de concentrația ionilor de Fe^{3+} din soluție. Încercarea de a masca staniul și fierul cu fluorură de potasiu sau de amoniu nu a dat rezultate pozitive.

Cînd aceste două elemente sînt absente nu se mai adaugă nici acid ascorbic și nici amoniac, iar soluția nu se mai fierbe.

În cazul concentrațiilor foarte mici de zinc și concentrațiilor ridicate de ioni străini (tabela 2), rezultatele determinărilor sînt în limitele erorilor admisibile. În condițiile arătate numai cadmiul îngreuiază determinarea zincului.

Rezultatele obținute prelucrate și statistic sînt redate în tabelele 1, 2 și 3.

Concluzii

S-a pus la punct o metodă rapidă pentru determinarea zincului în prezența mai multor ioni străini. Ea permite dozarea acestuia în diverse materiale și produse în limitele erorilor admisibile chiar cînd este prezent în cantități foarte mici alături de cantități mari de alți ioni (tabela 2).

Metoda este aplicabilă în special pentru produsele alimentare.

1. Scribner, V. În: Analyt. Chem., **31**, 1959, p. 273.
2. Budewski, O. B. În: Zavod. Labor., **25**, 1959, p. 1 439.
3. Pribil, R. Complexonii în chimia analitică (traducere din limba cehă), Ed. tehnică, București, 1961, p. 434.
4. Liteanu, C., Murgu, G. și Marinescu, L. În: Z. Anal. Chem., **175**,, 1960, p. 1.
5. Lasiewicz, K., Byczynska, B. și Zavodska, C. În: Chem. Anal., **3**, 1958, p. 1 045.
6. Kinnunen, J. și Wennestrand, B. În: Chem. Anal., **42**, 1953, p. 80.
7. Kinnunen, J. și Wennestrand, B. În: Chem. Anal. **43**, 1954, p. 34.
8. Liteanu, C. Chimie analitică cantitativă. Volumetria, Ed. a IV-a, Ed. didactică și pedagogică, București, 1964, p. 615.

CRONICĂ

Conferințe tehnice privind protecția anticorosivă în construcții

Sub auspiciile Ministerului industriei chimice și a Ministerului construcțiilor industriale, în zilele de 29, 30 și 31 octombrie 1969, firma « Th. Goldschmidt » AG Essen/Mannheim a prezentat un ciclu de referate pe tema « Materiale plastice fluide moderne pentru protecția anticorosivă a construcțiilor », la care a participat un mare număr de specialiști din sectoare de activitate foarte diferite, urmărind cu mare interes referatele expuse, bogat ilustrate cu proiecții și filme. În « Noi posibilități în construcții prin materiale plastice reactive » (Dr. J. Schluz) au fost prezentate noi materiale, folosite sub diferite forme în scopul protejării construcțiilor de toate felurile; materiale care au la bază rășini-epoxi, poliuretani, poliesteri, metacrilați etc., în amestec cu bitumuri de diferite consistențe. Ținînd seama de rezervele mari de bitumen de care dispune țara noastră, merită interes aprofundarea problemei asimilării în țară a tehnologiilor de fabricație a acestor materiale izolatoare de mare importanță și eficiență pentru protecția construcțiilor. Referatul « Protecții anticorosive stratificate pe bază de PVC » (Dr. ing. H. Berger) a tratat utilizarea dispersiilor policlorurii de vinil sau a copolimerilor acesteia. Spre deosebire de lacurile clasice cu uscare în cuptor, plastisolurile,organosolurile și plastigelurile prezentate se disting prin elasticitate mare la o duritate variabilă, prin rezistența mecanică bună față de solicitări la abraziune, șocuri și lovituri, prin valori electrice corespunzătoare, cît și prin rezistență chimică bună. Materialele prezentate pot fi aplicate după procedeele uzuale.
Expunerea « Noi realizări în domeniul protecției anticorosive a construcțiilor metalice și a metalelor neferoase » (Dr. F. Gönnel) a făcut cunoscut noi metode de acoperire, tratînd atît materialele prin care se asigură aceste acoperiri, cît și modul de efectuare a acoperirii. S-a insistat asupra respectării fazelor de lucru și îndeosebi asupra modului de pregătire a suprafețelor ce urmează a fi acoperite. În cadrul discuțiilor ce au urmat expunerile, specialiștii firmei au răspuns la întrebările adresate de participanți privind aspecte teoretice, practice și economice ale protecției anticorosive a construcțiilor și a instalațiilor industriale din diverse domenii.

Al 3-lea Congres CHISA

Între 15 și 20 septembrie 1969 a avut loc la Marianské Lázné (Cehoslovacia) al 3-lea Congres Internațional de Inginerie Chimică, echipament chimic, construcție și automatizare, CHISA 69, care reprezintă a 90-a Manifestare a Federației europene de inginerie chimică.
Programul științific al Congresului a fost organizat pe opt secții, care cuprindeau următoarele Simpozioane și sesiuni de specialitate.

Secția A: Progrese în ingineria de reacție
Secția B: Mecanica materialelor în granule și pulberi
Secția C: Progrese în fluidizare
Progrese în cristalizare
Secția D: Controlul proceselor chimice și mașini de calcul electronice pentru procese
Metode speciale de măsurare și automatizarea operațiilor de laborator
Secția E: Probleme fundamentale de transfer de căldură și de masă.
Secția F: Analiza eforturilor în ingineria chimică
Proiectarea și construcția echipamentului chimic
Separarea lichid—lichid
Progrese în agitare
Secția G: Progrese în hidrodinamica coloanelor
Progrese în extracția de lichide
Progrese în distilare și sorbție
Secția H: Curgerea nenewtoniană și transferul de căldură.

În cadrul acestor secții au fost prezentate circa 300 de comunicări.

Simpozion internațional asupra « Procedeului Tenifer în industria modernă »

Între 29 și 31 octombrie 1969 a avut loc la Tubinje (Dubrovnik), în Iugoslavia, un simpozion internațional organizat de Asociația inginerilor și tehnicienilor specialiști în protecția materialelor din Serbia, la care au fost tratate următoarele subiecte:

— bazele teoretice ale procedeului Tenifer;

— starea actuală și perspectivele de viitor pentru procedeul Tenifer;

— aplicația procedeului Tenifer, în industria de automobile din Germania Federală;

— factorii care condiționează funcționarea corectă a procedeului.

SIMPOZION INTERNAȚIONAL « APA DULCE DIN APA DE MARE ». A 96-a Manifestare a Federației europene de inginerie chimică

Între 14 și 16 septembrie 1970 va avea loc la Dubrovnik (Iugoslavia), al 3-lea simpozion internațional « Apă dulce din apă de mare » care este și a 96-a manifestare a Federației europene de inginerie chimică organizat de grupa de lucru « Apă dulce din apă de mare » în colaborare cu Iugoslavenska Akademija Znanosti i Umjetnosti, Zagreb și Savez Hemicara — tehnologa F.N.R.J., Belgrad, acest simpozion se va ocupa cu următoarele teme și procedee.

Grupa 1: probleme teoretice; proprietățile apei și electroliților; chimia analitică a apei de mare.

Grupa 2: procedee de evaporare; formarea și prevenirea pietrei; coroziune; utilizarea energiei nucleare, distilarea solară; procedee de umezire.

Grupa 3: procedee ionice; electrodializă; osmoza inversă (hiperfiltrare); tehnici de schimbători de ioni.

Grupa 4: procedee de congelare; procedee cu hidrați; alte procedee de desalinare.

Grupa 5: aspecte economice ale procedeelor; utilizarea apei desalinate în rețele de distribuție convențională și în agricultură. Pentru informații: Secretariatul grupei de lucru « Apă dulce din apă de mare », P O B 1199, Atena, Grecia, sau R. Colas, 21 bis, avenue de Ségur, 75 — Paris, VII-e; Cyril Gommella, S.O.D.E.M.J., 89, rue du Faubourg Saint-Honoré, Paris VIIIe.

Conferința Internațională asupra extracției cu dizolvanți

Între 19 și 23 aprilie 1971 va avea loc la Haga (Olanda) un Congres internațional cu privire la extragerea cu dizolvanți a substanțelor organice și minerale organizat de Societatea de industrie chimică. Vor fi abordate probleme cu privire la procedeele industriale, respectiv probleme de economie, aparatură, fenomene fundamentale, caracteristicile și controlul unităților etc.
Pentru informații: International Solvent Extraction Conference, 1971, **14**, Belgrave Square, London S.W.1.

Lelia Cumpănaşu şi M. Burnei

CONTRIBUŢII LA OBŢINEREA STIBIULUI DE ÎNALTĂ PURITATE. TOPIREA ZONARĂ A STIBIULUI

Stibiul purificat prin distilare în vid [1] mai conţine o serie de elemente-impurităţi în concentraţii de 10^{-2}—10^{-4} %g. Ridicarea gradului de puritate este posibilă prin aplicarea în continuare a altor procedee. Din numeroasele studii publicate în literatura de specialitate [2—6], rezultă că metoda care asigură reducerea conţinutului de impurităţi în stibiu este topirea zonară.

Purificarea prin topire zonară se bazează pe faptul că într-un sistem binar, în care se găsesc în echilibru faza solidă cu cea lichidă (topitura), compoziţiile celor două faze sînt diferite.

Dacă se notează cu C_S concentraţia unui element component în faza solidă şi cu C_L concentraţia lui în faza lichidă, valoarea raportului $C_S/C_L = k$ este denumită coeficient de repartiţie, distribuţie sau segregare.

După cum k are valori mai mici sau mai mari decît unitatea, impurităţile vor tinde să se acumuleze în lichid sau să rămînă în solid. Aceste neomogenităţi de compoziţie sînt accentuate prin topire zonară, impurităţile putîndu-se concentra la extremităţile materialului care, în mod obişnuit, este turnat în lingouri. Practic acest lucru se realizează prin crearea unei zone topite şi vehicularea ei pe toată lungimea lingoului.

Ecuaţia generală a topirii zonare a fost dedusă din calcule de Read [7] şi are următoarea expresie:

$$C_S/C_0 = 1 - (1 - k)\, e^{-\frac{k}{l} \cdot x} \qquad (1)$$

unde:

C_S reprezintă concentraţia impurităţilor în faza solidă;
C_0 — concentraţia iniţială;
k — coeficientul efectiv de repartiţie;
l — lungimea zonei topite;
x — distanţa.

La stabilirea acestei ecuaţii s-au admis cîteva ipoteze simplificatoare, şi anume: miscibilitate perfectă şi distribuţie uniformă a impurităţilor în faza lichidă; coeficientul de repartiţie riguros constant; difuziunea impurităţilor la interfaţa de cristalizare neglijabilă.

După cum se vede, în relaţia (1) intervine coeficientul efectiv de repartiţie k, deoarece în condiţiile de lucru nu se poate respecta cu rigurozitate starea de echilibru.

În afară de aceasta, chiar în cele mai bune condiţii, frontul de cristalizare avansează mai repede, comparativ cu capacitatea de difuziune în topitură a impurităţilor acumulate; în consecinţă, straturile de lichid din vecinătatea frontului de cristalizare vor conţine mai multe impurităţi.

Cunoscîndu-se viteza de deplasare a zonei topite v, coeficientul de difuziune D şi grosimea stratului de difuziune δ, se poate calcula valoarea coeficientului efectiv de repartiţie din relaţia:

$$k_0 + \frac{k_0}{k_0 + (1 + k_0) \cdot e^{-b \cdot \delta / D}}, \qquad (2)$$

unde k_0 reprezintă coeficientul de repartiţie la echilibru.

Valorile coeficienţilor efectivi de repartiţie arată comportarea impurităţilor prezente în materialul de bază în procesul topirii zonare, deci eficacitatea acestui procedeu de purificare. Astfel, la valori ale lui k mai mici decît unitatea, impurităţile se vor concentra în faza lichidă, acumulîndu-se în capătul final al lingoului. Cînd k are valori mai mari decît unitatea, procesul va fi invers, impurităţile concentrîndu-se în capătul iniţial. În ambele situaţii se va produce o separare a impurităţilor, porţiunea centrală a lingoului purificîndu-se. Procesul topirii zonare nu este eficient pentru acele impurităţi pentru care k prezintă valori foarte apropiate de unitate.

Trebuie subliniat faptul că coeficientul efectiv de repartiţie nu reprezintă o valoare constantă, ci variază în funcţie de concentraţie. Acest lucru are o deosebită importanţă la stabilirea numărului de treceri ale zonei topite.

Din cele prezentate rezultă că eficacitatea topirii zonare ca metodă de purificare este determinată de următorii parametri:

a) parametrii substanţei:

— temperatura de topire, care determină regimul de încălzire;

— coeficienţii de repartiţie ai tuturor impurităţilor prezente, care permit să se aprecieze gradul de purificare;

b) parametrii de lucru:

— viteza de deplasare a zonei topite;

— raportul L/l (L = lungimea lingoului, iar l = lungimea zonei topite);

— numărul de treceri n ale zonei topite;

— grosimea stratului de difuziune şi agitarea lichidului în zonă pentru asigurarea uniformizării compoziţiei.

Aceşti parametri au fost luaţi în consideraţie la stabilirea condiţiilor de lucru în cazul purificării stibiului prin procedeul topirii zonare.

Regimul de încălzire. Dat fiind că temperatura de topire a stibiului este de 630,5°C, s-a ales sistemul de încălzire prin curenţi de înaltă frecvenţă. Acest sistem este avantajos, deoarece, pe lîngă faptul că permite atingerea temperaturii de topire în mod rapid, prin adîncimea de pătrundere a curenţilor de înaltă frecvenţă favorizează realizarea unei zone perfect

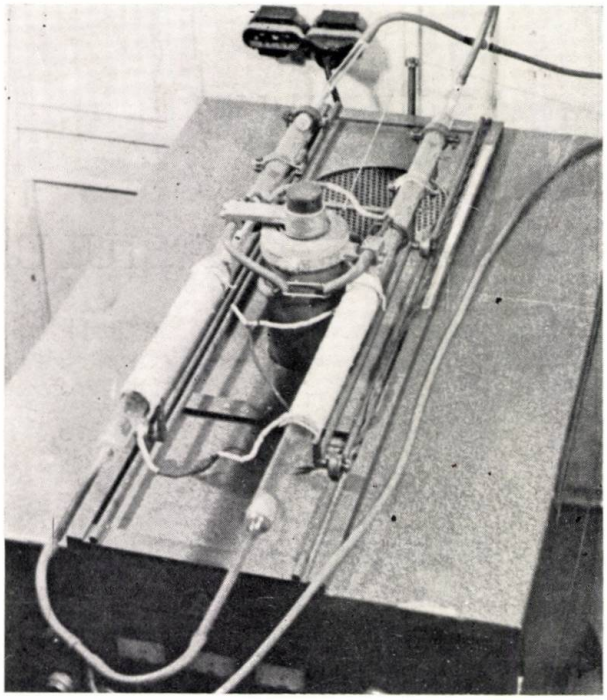


Fig. 1.

fluidă și cu lungime reglabilă. În același timp se asigură o bună omogenizare a compoziției la frontul de cristalizare, deoarece la topirea în înaltă frecvență agitarea se produce nu numai prin convecție, ci și datorită forțelor magneto-dinamice între curentul indus și cîmpul solenoid inductor.

Descrierea instalației. Instalația folosită la purificarea stibiului prin topire zonară se compune din:

— ansamblul de purificare a atmosferei de lucru;
— generatorul de înaltă frecvență;
— dispozitivul de deplasare a zonei topite.

Ansamblul de purificare a atmosferei de lucru. Pentru evitarea oxidării stibiului, zonarea s-a efectuat fie în curent de argon, fie în curent de hidrogen, ambele gaze fiind supuse purificării pentru îndepărtarea urmelor de oxigen și a umidității.

Purificarea de oxigen s-a realizat prin trecerea gazului prin coloane cu burete de titan, încălzit la 1 000°C, în cazul argonului, sau azbest platinat, azbest paladat și BTS pentru hidrogen.

Pentru uscare, în ambele situații, s-a uutilizat: clorura de calciu, anhidrida fosforică, percloratul de magneziu, silicagelul și sitele moleculare. Deoarece azbestul și BTS servesc drept catalizatori în reacția de formare a apei, la purificarea hidrogenului de oxigen se recomandă ca coloanele de uscare să se monteze după fiecare coloană cu catalizator; în aceste condiții se realizează diminuarea conținutului de oxigen pînă la 9 p.p.m.

Generatorul de înaltă frecvență este de tip autoexcitat, funcționînd pe frecvență fixă. Pe suporturile de ieșire montate pe capac este fixat un inductor format din două bobine cu cîte trei spire legate în serie. Folosirea a două bobine permite zonarea simultană a două lingouri, ceea ce duce la o productivitate ridicată a instalației.

Dispozitivul de deplasare a zonei topite (fig. 1) constă dintr-un cărucior metalic mobil, care se deplasează, cu ajutorul a patru roți, pe două șine montate pe capacul generatorului. Construcția este astfel realizată, încît elimină posibilitatea inducerii curentului de înaltă frecvență, ceea ce ar duce la pierderi de energie. Pe fiecare latură a căruciorului se fixează, cu ajutorul unor inele cu șurub, cîte un tub din cuarț, în care se introduc nacelele cu materialul de zonat. Pentru a evita depunerea elementelor-impurități mai volatile decît stibiul pe suprafața lingourilor, s-au folosit încălzitoare suplimentare, care în același timp, au servit și ca preîncălzitoare pentru barele de stibiu.

Căruciorul se deplasează cu ajutorul unui motor electric prin intermediul unui reductor de viteză.

În timpul topirii se trece prin tuburi argon sau hidrogen purificat, la debite mici.

Coeficienții de repartiție ai impurităților prezente în stibiul supus purificării prin topire zonară. După cum s-a mai arătat, mărimea fundamentală care determină eficacitatea purificării substanțelor prin metoda topirii zonare este coeficientul de repartiție pentru fiecare impuritate în parte.

V i g d o r o v i c i și colaboratorii [3] au studiat experimental 48 de sisteme ale diferitelor elemente cu stibiul, pentru o parte din ele construind diagramele de stare. Ei au constatat că interacțiunea stibiului cu celelalte elemente este complicată, deoarece, în afara unei mari activități chimice în stare lichidă, stibiul dizolvă în mod nelimitat aproape toate elementele.

În stare solidă solubilitatea altor elemente este mai redusă, datorită deosebirilor structurale dintre stibiu și elementele cu care vine în contact. Excepție fac elementele analoge din punct de vedere chimic cu stibiul, și anume elementele din grupa a V-a a sistemului periodic (As și Bi), vecinii apropiați, adică elementele din grupa a IV-a (Ge, Sn și Pb) și un element din grupa a VI-a (Te).

Pentru celelalte elemente ale sistemului periodic, solubilitatea în fază solidă este atît de mică, încît practic nu are loc. Consecința acestui fapt o reprezintă valorile foarte mici ale coeficienților de repartiție.

În mod deosebit trebuie remarcat caracterul interacțiunii sulfului și seleniului cu stibiul. În aceste sisteme se produce o stratificare, deoarece la început cristalizarea este de tip monotectic și devine apoi de tip eutectic. Stratificarea are drept consecință variația în salturi a coeficienților de repartiție cu temperatura, ceea ce determină caracterul specific al distribuției sulfului și seleniului în procesul topirii zonare a stibiului.

Lucrări experimentale

În lucrările efectuate s-a utilizat stibiul purificat în prealabil prin distilare în vid. Astfel, s-au purificat prin distilare în vid și topire zonară două sorturi de stibiu cu conținuturi diferite de impurități: stibiu indigen rezultat la rafinarea electrolitică a nămolurilor provenite de la electroliza plumbului și stibiul tehnic din import.

Impuritățile prezente în cele două sorturi de stibiu distilat, după cum se poate vedea din tabela 1 (0 treceri), sînt: Fe, Cu, Bi, As, Pb, Al și Ca, în limitele de concentrație 10^{-2}—10^{-4} g%.

Elementele care se vor îndepărta dificil la topirea zonară sînt: arsenul, bismutul și plumbul, ai

Nr. crt.	Proba	L/1	Viteza de deplasare, cm/h	Dist. pe bară, cm	Al						Număr		
					Număr de treceri								
					0	5	10	15	20	25	0	5	10
I	Stibiu distilat de trei ori	1/12	4,5	5	$\geqslant 10^{-3}$	10^{-3}—10^{-4}	$> 10^{-4}$	NI	NI	—	NI	NI	NI
				10	$\geqslant 10^{-3}$	10^{-3}—10^{-4}	$\sim 10^{-4}$	$\sim 10^{-4}$	NI	—	NI	NI	NI
				25	$\geqslant 10^{-3}$	$> 10^{-4}$	$\sim 10^{-4}$	$\sim 10^{-4}$	NI	—	NI	NI	NI
				30	$\geqslant 10^{-3}$	$> 10^{-3}$	10^{-3}	10^{-3}	10^{-2}—10^{-3}	—	NI	NI	NI
II	Stibiu distilat de trei ori	1/12	9	5	10^{-3}	10^{-3}—10^{-4}	$> 10^{-4}$	—	$> 10^{-4}$	NI	NI	NI	NI
				10	10^{-3}	$\sim 10^{-3}$	10^{-3}—10^{-4}	—	$> 10^{-4}$	NI	NI	NI	NI
				20	10^{-3}	$> 10^{-3}$	10^{-3}—10^{-4}	—	10^{-3}—10^{-4}	NI	NI	NI	NI
				25	10^{-3}	$> 10^{-3}$	$> 10^{-3}$	—	10^{-3}—10^{-4}	NI	NI	NI	NI
				30	10^{-3}	$> 10^{-3}$	$> 10^{-3}$	—	$> 10^{-3}$	$\leqslant 10^{-3}$	NI	NI	NI
III	Stibiu distilat de două ori	1/15	4,5	5	NI	NI	NI	NI	NI	—	NI	NI	NI
				10	NI	NI	NI	NI	NI	—	NI	NI	NI
				20	NI	NI	NI	NI	NI	—	NI	NI	NI
				25	NI	NI	NI	NI	NI	—	NI	NI	NI
				35	NI	NI	NI	NI	NI	—	NI	NI	NI
				40	NI	NI	NI	NI	NI	—	NI	NI	NI
				45	NI	NI	NI	NI	NI	—	NI	NI	NI
IV	Stibiu distilat de două ori	1/45	9	5	$\sim 10^{-3}$	$\sim 10^{-3}$	NI	NI	NI	—	NI	NI	NI
				10	$\sim 10^{-3}$	$\geqslant 10^{-3}$	NI	NI	NI	—	NI	NI	NI
				15	$\sim 10^{-3}$	$> 10^{-3}$	NI	NI	NI	—	NI	NI	NI
				20	$\sim 10^{-3}$	$> 10^{-3}$	$\geqslant 10^{-3}$	NI	NI	—	NI	NI	NI
				25	$\sim 10^{-3}$	$\sim 10^{-3}$	$> 10^{-3}$	10^{-3}—10^{-4}	NI	—	NI	NI	NI
				30	$\sim 10^{-3}$	$\geqslant 10^{-3}$	$> 10^{-3}$	$\geqslant 10^{-3}$	$\geqslant 10^{-3}$	—	NI	NI	NI

	Fe						Pb					
	Număr de treceri						Număr de treceri					
25	0	5	10	15	20	25	0	5	10	15	20	25
—	$\geqslant 10^{-4}$	NI	NI	NI	NI	—	$\sim 10^{-3}$	NI	NI	NI	NI	—
—	$\geqslant 10^{-4}$	NI	NI	NI	NI	—	$\sim 10^{-3}$	NI	NI	NI	NI	—
—	$\geqslant 10^{-4}$	NI	NI	NI	NI	—	$\sim 10^{-3}$	NI	NI	NI	NI	—
—	$\geqslant 10^{-4}$	$\geqslant 10^{-4}$	$\geqslant 10^{-4}$	$\geqslant 10^{-4}$	$\geqslant 10^{-4}$	—	$\sim 10^{-3}$	$\geqslant 10^{-2}$	$\geqslant 10^{-2}$	$\geqslant 10^{-2}$	$> 10^{-2}$	—
NI	$\geqslant 10^{-4}$	NI	NI	—	NI	NI	$\sim 10^{-3}$	NI	NI	—	NI	NI
NI	$\geqslant 10^{-4}$	$\geqslant 10^{-4}$	NI	—	NI	NI	$\sim 10^{-3}$	NI	NI	—	NI	NI
NI	$\geqslant 10^{-4}$	$\geqslant 10^{-4}$	$\geqslant 10^{-4}$	—	NI	NI	$\sim 10^{-3}$	$\sim 10^{-3}$	NI	—	NI	NI
NI	$\geqslant 10^{-4}$	$\geqslant 10^{-4}$	$\geqslant 10^{-4}$	—	NI	NI	$\sim 10^{-3}$	$\sim 10^{-3}$	$\sim 10^{-3}$	—	NI	NI
10^{-3}	$\geqslant 10^{-4}$	$\geqslant 10^{-4}$	$\geqslant 10^{-4}$	—	$\geqslant 10^{-4}$	$\geqslant 10^{-4}$	$\sim 10^{-3}$	$\geqslant 10^{-2}$	$\geqslant 10^{-2}$	—	$> 10^{-2}$	$> 10^{-2}$
—	$\sim 10^{-4}$	NI	NI	NI	NI	—	$\sim 10^{-3}$	NI	NI	NI	NI	—
—	$\sim 10^{-4}$	$\sim 10^{-4}$	NI	NI	NI	—	$\sim 10^{-3}$	NI	NI	NI	NI	—
—	$\sim 10^{-4}$	NI	$\sim 10^{-4}$	NI	NI	—	$\sim 10^{-3}$	NI	NI	NI	NI	—
—	$\sim 10^{-4}$	$\sim 10^{-4}$	$\sim 10^{-4}$	$\sim 10^{-4}$	NI	—	$\sim 10^{-3}$	$\sim 10^{-3}$	NI	NI	NI	—
—	$\sim 10^{-4}$	$\geqslant 10^{-4}$	$\sim 10^{-4}$	NI	NI	—	$\sim 10^{-3}$	$\geqslant 10^{-3}$	NI	NI	NI	—
—	$\sim 10^{-4}$	$\geqslant 10^{-4}$	$\geqslant 10^{-4}$	$\geqslant 10^{-4}$	NI	—	$\sim 10^{-3}$	10^{-2}—10^{-3}	$\sim 10^{-3}$	$\geqslant 10^{-2}$	$\geqslant 10^{-2}$	—
—	$\sim 10^{-4}$	$\geqslant 10^{-4}$	$\geqslant 10^{-4}$	$\geqslant 10^{-4}$	$\geqslant 10^{-4}$	—	$\sim 10^{-3}$	10^{-2}—10^{-3}	10^{-1}—10^{-2}	$\simeq 10^{-1}$	$> 10^{-1}$	—
—	10^{-2}—10^{-3}	NI	NI	NI	NI	—	$\sim 10^{-3}$	NI	NI	NI	NI	—
—	10^{-2}—10^{-3}	NI	NI	NI	NI	—	$\sim 10^{-3}$	NI	NI	NI	NI	—
—	10^{-2}—10^{-3}	NI	NI	NI	NI	—	$\sim 10^{-3}$	$\sim 10^{-3}$	NI	NI	NI	—
—	10^{-2}—10^{-3}	10^{-4}	NI	NI	NI	—	$\sim 10^{-3}$	10^{-3}	$\sim 10^{-3}$	NI	NI	—
—	10^{-2}—10^{-3}	10^{-4}	NI	NI	NI	—	$\sim 10^{-3}$	$\sim 10^{-3}$	$\sim 10^{-3}$	$\geqslant 10^{-3}$	NI	—
—	10^{-2}—10^{-3}	10^{-3}	$\sim 10^{-3}$	$\sim 10^{-3}$	$\sim 10^{-3}$	—	$\sim 10^{-3}$	$\sim 10^{-3}$	$\geqslant 10^{-3}$	$\geqslant 10^{-3}$	$\geqslant 10^{-3}$	—

1

	Cu						Ca					
	Număr de treceri						Număr de treceri					
25	0	5	10	15	20	25	0	5	10	15	20	
—	10^{-3}—10^{-4}	$\sim 10^{-4}$	NI	NI	NI	—	$\sim 10^{-3}$	NI	NI	NI	NI	
—	10^{-3}—10^{-4}	$\sim 10^{-4}$	NI	NI	NI	—	$\sim 10^{-3}$	NI	NI	NI	NI	
—	10^{-3}—10^{-4}	10^{-3}—10^{-4}	10^{-4}	NI	NI	—	$\sim 10^{-3}$	NI	NI	NI	NI	
—	10^{-3}—10^{-4}	10^{-3}—10^{-4}	$< 10^{-3}$	$< 10^{-3}$	$< 10^{-3}$	—	$\sim 10^{-3}$	$\sim 10^{-3}$	$\sim 10^{-3}$	$\sim 10^{-3}$	$\sim 10^{-3}$	
NI	10^{-3}—$1^{-}0^{4}$	10^{-3}—10^{-4}	$\sim 10^{-4}$	—	NI	NI	10^{-3}	NI	NI	—	NI	
NI	10^{-3}—10^{-4}	10^{-3}—10^{-4}	$\sim 10^{-4}$	—	NI	NI	10^{-3}	10^{-3}	NI	—	NI	
NI	10^{-3}—10^{-4}	10^{-3}—10^{-4}	10^{-3}—10^{-4}	—	$\sim 10^{-4}$	NI	10^{-3}	$> 10^{-3}$	NI	—	NI	
NI	10^{-3}—10^{-4}	10^{-3}—10^{-4}	10^{-3}—10^{-4}	—	10^{-3}—10^{-4}	10^{-3}—10^{-4}	10^{-3}	$\geqslant 10^{-3}$	$> 10^{-3}$	—	NI	
p	10^{-3}—10^{-4}	10^{-3}	$< 10^{-3}$	—	$< 10^{-3}$	$< 10^{-3}$	10^{-3}	10^{-3}	10^{-3}	—	10^{-3}	
—	$\sim 10^{-4}$	NI	NI	NI	NI	—	NI	NI	NI	NI	NI	
—	$\sim 10^{-4}$	$\sim 10^{-4}$	NI	NI	NI	—	NI	NI	NI	NI	NI	
—	$\sim 10^{-4}$	$\geqslant 10^{-4}$	NI	NI	NI	—	NI	NI	NI	NI	NI	
—	$\sim 10^{-4}$	$\geqslant 10^{-4}$	$\geqslant 10^{-4}$	NI	NI	—	NI	NI	NI	NI	NI	
—	$\sim 10^{-4}$	$\geqslant 10^{-4}$	$\geqslant 10^{-4}$	$\geqslant 10^{-4}$	NI	—	NI	NI	NI	NI	NI	
—	$\sim 10^{-4}$	$\geqslant 10^{-4}$	$\geqslant 10^{-4}$	$\geqslant 10^{-4}$	$\geqslant 10^{-4}$	—	NI	NI	NI	NI	NI	
—	$\sim 10^{-4}$	$\geqslant 10^{-4}$	10^{-4}	10^{-3}—10^{-4}	10^{-3}—10^{-4}	—	NI	NI	NI	NI	NI	
—	$\sim 10^{-3}$	$\leqslant 10^{-4}$	$\geqslant 10^{-4}$	NI	NI	—	$\sim 10^{-3}$	NI	NI	NI	NI	
—	$\sim 10^{-3}$	$\leqslant 10^{-4}$	$\sim 10^{-4}$	NI	NI	—	$\sim 10^{-3}$	NI	NI	NI	NI	
—	$\sim 10^{-3}$	10^{-3}—10^{-4}	$\sim 10^{-4}$	$\sim 10^{-4}$	NI	—	$\sim 10^{-3}$	NI	NI	NI	NI	
—	$\sim 10^{-3}$	10^{-3}—10^{-4}	10^{-3}—10^{-4}	$\sim 10^{-4}$	NI	—	$\sim 10^{-3}$	NI	NI	NI	NI	
—	$\sim 10^{-3}$	$\sim 10^{-4}$	10^{-3}—10^{-4}	10^{-3}—10^{-4}	$\sim 10^{-4}$	—	$\sim 10^{-3}$	NI	NI	NI	NI	
—	$\sim 10^{-3}$	$\sim 10^{-3}$	$\geqslant 10^{-3}$	$\geqslant 10^{-3}$	$\geqslant 10^{-3}$	—	$\sim 10^{-3}$	NI	NI	NI	NI	

Tabela

g			As						Bi				
e treceri			Număr de treceri						Număr de treceri				
15	20	25	0	5	10	15	20	25	0	5	10	15	20
NI	NI	—	$> 10^{-2}$	10^{-2}	10^{-2}	$\geqslant 10^{-2}$	$\sim 10^{-2}$	—	10^{-2}—10^{-3}	NI	NI	NI	NI
NI	NI	—	$> 10^{-2}$	10^{-2}	10^{-2}	$> 10^{-2}$	$\sim 10^{-2}$	—	10^{-2}—10^{-3}	10^{-2}—10^{-3}	$> 10^{-3}$	NI	NI
NI	NI	—	$> 10^{-2}$	10^{-2}	10^{-2}	10^{-1}	$\sim 10^{-2}$	—	10^{-2}—10^{-3}	$> 10^{-1}$	$\geqslant 10^{-2}$	$\sim 10^{-3}$	NI
NI	NI	—	$> 10^{-2}$	10^{-2}	10^{-1}—1	p	p	—	10^{-2}—10^{-3}	p	p	p	p
—	NI	NI	$> 10^{-2}$	10^{-2}	$\sim 10^{-2}$	—	$\sim 10^{-2}$	$< 10^{-2}$	10^{-2}—10^{-3}	$\sim 10^{-3}$	NI	—	NI
—	NI	NI	$> 10^{-2}$	10^{-2}	$\sim 10^{-2}$	—	$\sim 10^{-2}$	$< 10^{-2}$	10^{-2}—10^{-3}	10^{-2}—10^{-3}	$> 10^{-3}$	—	NI
—	NI	NI	$> 10^{-2}$	10^{-2}	$\sim 10^{-2}$	—	$\sim 10^{-2}$	10^{-2}	10^{-2}—10^{-3}	10^{-2}—10^{-3}	$> 10^{-3}$	—	10^{-2}—10^{-1}
—	NI	NI	$> 10^{-2}$	10^{-2}	10^{-1}—10^{-2}	—	$\sim 10^{-2}$	$> 10^{-2}$	10^{-2}—10^{-3}	$> 10^{-2}$	$\geqslant 10^{-2}$	—	10^{-1}—10^{-1}
—	NI	NI	$> 10^{-2}$	$> 10^{-2}$	10^{-1}—p	—	p	p	10^{-2}—10^{-3}	$\sim 10^{-1}$	p	—	p
NI	NI	—	NI	NI	NI	NI	NI	—	NI	NI	NI	NI	NI
NI	NI	—	NI	NI	NI	NI	NI	—	NI	NI	NI	NI	NI
NI	NI	—	NI	NI	NI	NI	NI	—	NI	NI	NI	NI	NI
NI	NI	—	NI	NI	NI	NI	NI	—	NI	NI	NI	NI	NI
NI	NI	—	NI	$\geqslant 10^{-2}$	$\geqslant 10^{-2}$	NI	NI	—	NI	$\sim 10^{-3}$	NI	NI	NI
NI	NI	—	NI	$\geqslant 10^{-2}$	$\geqslant 10^{-2}$	$\geqslant 10^{-2}$	NI	—	NI	$\sim 10^{-3}$	$\sim 10^{-3}$	$\sim 10^{-3}$	NI
NI	NI	—	NI	$\geqslant 10^{-2}$	$> 10^{-2}$	$\geqslant 10^{-2}$	$\geqslant 10^{-2}$	—	NI	$> 10^{-3}$	$> 10^{-3}$	$> 10^{-3}$	$> 10^{-3}$
NI	NI	—	NI	NI	NI	NI	NI	—	NI	NI	NI	NI	NI
NI	NI	—	NI	NI	NI	NI	NI	—	NI	NI	NI	NI	NI
NI	NI	—	NI	NI	NI	NI	NI	—	NI	NI	NI	NI	NI
NI	NI	—	NI	NI	NI	NI	NI	—	NI	NI	NI	NI	NI
NI	NI	—	NI	NI	NI	NI	NI	—	NI	10^{-3}	NI	NI	NI
NI	NI	—	NI	NI	NI	NI	NI	—	NI	10^{-2}—10^{-3}	NI	NI	$\sim 10^{-3}$

căror coeficienți de distribuție sînt foarte apropiați de unitate, respectiv 0,84, 0,59, 0,53.

Întrucît stibiul tehnic din import conține în cantități foarte mici aceste impurități se poate aprecia că, în cazul acestui material, topirea zonară va fi deosebit de eficace. Stibiul indigen distilat prezintă, de asemenea, un conținut scăzut de bismut și plumb, singura impuritate care creează dificultăți fiind arsenul. Există două posibilități de îndepărtare a arsenului din stibiu: *a)* înainte de a fi introdus la distilare stibiul se topește în prezența NaOH. Astfel se formează arseniat de sodiu, care rămîne sub formă de zgură ce poate fi ușor îndepărtată de pe suprafața stibiului; *b)* stibiul supus zonării este amestecat cu o cantitate bine determinată de aluminiu. Arsenul formează cu aluminiul un compus cu solubilitate foarte scăzută în fază solidă, care se acumulează în capătul final al lingoului. Executînd aceste operații suplimentare și în cazul stibiului indigen se poate realiza o puritate avansată prin distilare în vid și topire zonară.

Parametrii de lucru

Avînd în vedere conținutul relativ ridicat de impurități în stibiu, precum și valorile coeficienților lor de repartiție, s-a studiat eficacitatea topirii zonare în următoarele condiții de lucru:

— viteza de deplasare a zonei topite: 4,5 și 9 cm/h;

— raportul L/l (lungimea lingoului/lungimea zonei topite): 1/10—1/15;

— numărul de treceri ale zonei topite: 20—25.

Pentru a urmări modul în care migrează impuritățile în cursul topirii zonare, din lingou s-au luat în medie 6—7 probe, la distanțe de aproximativ 5 cm, care s-au supus analizei spectrale.

Rezultatele obținute pe patru lingouri cu conținuturi diferite de impurități sînt prezentate în tabela 1. Aceste rezultate nu pot însă ilustra în întregime comportarea impurităților din stibiu în procesul topirii zonare, deoarece unele elemente-impurități (argintul și cuprul) fiind în concentrații de ordinul a 10^{-3}—10^{-4} g% se situează la limita de sensibilitate a metodei de analiză folosite. Ținînd cont însă de coeficienții de repartiție, se apreciază că îndepărtarea lor continuă în procesul topirii zonare. Alte elemente, cum ar fi aluminiul, fierul și plumbul, încă de la primele treceri ale zonei topite încep să migreze spre capetele finale ale lingourilor de stibiu. Astfel, după un număr de cinci treceri, concentrația fierului și plumbului scade sub limita de sensibilitate a analizei pe porțiuni de aproximativ 10 cm de la capătul inițial al lingourilor în cazul în care se lucrează cu viteza de 9 cm/h și pe distanțe mai mari (aproximativ 25 cm), pentru viteza de 4,5 cm/h. După un număr de 20 de treceri ale zonei topite, prezența celor trei elemente se remarcă numai în capetele finale ale lingourilor.

În ceea ce privește comportarea bismutului, al cărui coeficient de repartiție are o valoare mai ridicată, se poate observa că segregarea sa se produce mai lent, însă după 20 de treceri ale zonei, pe cea mai mare parte din lungimea lingourilor concentrația acestuia se află sub limita de sensibilitate a analizei spectrale.

Arsenul, cum era de așteptat, din cauza valorii mari a coeficientului de repartiție, nu se poate îndepărta din stibiu prin metoda topirii zonare.

Apariția neregulată a liniilor caracteristice pentru calciu, magneziu și siliciu în spectrogramele probelor de stibiu nu poate fi explicată, aceste elemente fiind prezente atît în electrozii de spectrografiere, cît și în mediul de lucru.

Comparînd rezultatele obținute pe cele două sorturi de stibiu supus purificării prin topire zonară, se constată următoarele:

— în cazul stibiului indigen, pentru același număr de treceri ale zonei topite, gradul de purificare este mai avansat atunci cînd se lucrează cu viteza de 4,5 cm/h;

— stibiul din import, avînd un conținut mai scăzut de impurități, poate fi supus topirii zonare la o viteză mai mare de trecere a zonei topite (9 cm/h), realizîndu-se o puritate avansată după un număr de 15 treceri ale zonei topite.

Concluzii

În lucrările efectuate s-au stabilit și verificat condițiile de purificare avansată a stibiului prin metoda topirii zonare într-o instalație care asigură zonarea simultană a două lingouri cu lungimea de 450 mm și greutatea de 600 g.

Încercările s-au efectuat pe materiale cu conținuturi diferite de impurități (stibiu din import și de proveniență indigenă) purificate în prealabil prin distilare în vid.

S-au studiat influența vitezei de deplasare a zonei topite, utilizîndu-se vitezele de 4,5 și 9 cm/h, precum și a numărului de treceri ale zonei topite de-a lungul lingoului asupra gradului de purificare a stibiului.

S-a constatat că pentru stibiul cu conținut mai ridicat de impurități este necesar să se lucreze cu viteza de 4,5 cm/h, efectuîndu-se un număr de 20 de treceri ale zonei topite, în vederea asigurării unui grad avansat de puritate. Mai avantajoasă este folosirea unui material cu un conținut mai scăzut de impurități, la care se poate aplica viteza de 9 cm/h, numărul necesar de treceri ale zonei topite reducîndu-se la 10—15.

Concentrația impurităților din materialul inițial influențează, deci, nu numai asupra gradului de purificare realizat prin metoda topirii zonare, ci și asupra productivității instalației (în cazul dat productivitatea s-a dublat prin utilizarea stibiului de import distilat).

Din lungimea de aproximativ 450 mm a lingoului puritatea cea mai avansată se realizează pe o porțiune care reprezintă 75%.

Bibliografie

1. Cumpănașu, L. și Burnei, M. În: Rev. Chim., **18**, nr. 8, iul. 1967, p. 470—475.
2. Vigdorovici, V. N. În: Izv. Akad. Nauk S.S.S.R. Metallurghia i Toplivo, nr. 6, 1960, p. 50.
3. Cumpănașu, L. și Burnei, M. În: Rev. Chim. nr. 1, 1960, p. 44.
4. Chalmers, P. În: Metals, **1**, nr. 6, 1954, p. 519.
5. Vigdorovici, V. N. În: Izvestia Akad. Nauk S.S.S.R. Metallurghia i Toplivo, nr. 4, 1961, p. 29.
6. Burton, S. A. În: J. Chem. Phys., nr. 21, 1953, p. 1 987.
7. Read, W. T. În: J. Metals Trans. Soc. **6**, nr. 9, 1954, p. 1 053.

RECENZII

J. B. PATTISON: **A programmed introduction to gas — liquid chromatography** Heyden & Son Ltd., London 302 p. 1969

Printre metodele instrumentale utilizate în ultimii ani pe scară mare, cromotografia de gaze ocupă desigur cel mai important loc. Extinderea extraordinară atît a aplicaţiilor analitice, cît şi neanalitice, se reflectă în progresul tehnicii constructive ajungîndu-se astăzi, numai după 12—15 ani de la introducerea metodei în laboratoarele de analiză, la instalaţii de mare sensibilitate şi rapiditate. Ar trebui să se sublinieze numai importanţa deosebită acordată în ultimii ani metodei combinate cromatografic în faza gazoasă — spectrometrie de masă pentru a arăta posibilităţile variate de analiză şi cercetare ale acestei metode.

Numărul publicaţiilor care se bazează pe metoda cromatografică este foarte mare; o statistică indică 80—90% din lucrările de chimie organică şi 30—40% din lucrările tehnologice în acest domeniu. În ultimul timp se remarcă preocupările în domeniul chimiei biologice bazate pe cromotografia de gaze, ceea ce dovedeşte încă odată, posibilităţile de nebănuit ale metodei.

În afară de periodicile cunoscute, unele speciale pentru cromotografia de gaze, se remarcă un număr mare de lucrări monografice publicate şi de lucrări speciale comunicate la conferinţele internaţionale. În general, caracteristic acestor lucrări este faptul că se adresează întotdeauna unor cititori preveniţi, cu oarecare pregătire şi tratează numai problemele principiale sau foarte speciale. În general, datele absolut necesare unei raţionale aplicări ale metodei nu sînt expuse în manualele cunoscute. Din această cauză s-a apreciat ca deosebit de interesantă încercarea lui J. Pattison, cercetător la I.C.I. Petrochemical and Polymer Laboratory (Runcorn-Anglia) de a prezenta o lucrare care să corespundă întocmai golului simţit în această literatură: o carte practică de învăţat cromotografia în faza gazoasă.

Pentru noi, apariţia unei asemenea lucrări, şi, în general, apariţia celorlalte lucrări de acelaşi tip, publicate de editura Heyden-London şi Sadtler Research Labs — SUA, constituie şi obiectul unei serii de observaţii în legătură cu necesitatea formării cercetătorilor şi analiştilor din Republica Socialistă România.

Se menţionează că lucrarea reprezintă concluziile autorului în această activitate de formare a cercetătorilor de la Imperial Chemical Industries Limited. La noi această preocupare este sporadică şi limitată la cîteva probleme foarte stricte, care în niciun caz nu pot constitui o pregătire sistematică a cercetătorilor.

Lucrarea lui Pattison este, deci, un manual practic de cromatografie în faza gazoasă ; în 11 capitole, într-un volum de 271 pagini, autorul defineşte într-un mod simplu şi cît se poate de clar şi sugestiv mărimile, şi explică, cu mult talent, operaţiile principale ale determinărilor experimentale. Autorul prezintă toate aceste date sub formă de întrebări şi răspunsuri, într-un mod plăcut şi interesant, încît în timpul lecturii se lasă impresia că se duce o conversaţie cu un specialist; discută legătura între presiunea de vapori şi temperatura de fierbere, coeficienţii de repartiţie, principiile separării cromatografice, detectorii, faza staţionară, prepararea fazei staţionare şi confecţionarea coloanelor de separare, injectarea probei, analiza calitativă şi cantitativă, interpretarea cromatogramei.

Expunerea este însoţită de nenumărate exerciţii numerice referitoare la calculul caracteristicilor de separare şi nenumărate exerciţii de alegere a fazei staţionare pe baza aprecierii calitative a interacţiunii moleculare component-fază staţionară.

Lucrarea prezintă exerciţii de calcul a indicilor Kovats şi o nomogramă pentru determinarea lor, tipuri de piese de legătură pentru coloane, modelul unui cromatograf simplu, o tabelă cu siringile folosite în cromatograf şi o tabelă cu suporţii folosiţi în cromatografie.

Se apreciază că lucrarea corespunde la condiţiile unui manual practic de asimilare şi chiar înţelegere, a tehnicii cromatografice şi se recomandă tuturor începătorilor şi într-o anumită măsură tuturor celor care lucrează în acest domeniu important al analizei instrumentale.

W. NOLL: **Chimia şi tehnologia siliconilor.** Editura tehnică, 1969, 550 p., traducere după ed. a II-a 1968

Publicarea în limba română a lucrării atît de cunoscute a lui W. Noll despre chimia şi tehnologia siliconilor, constituie un ajutor important nu numai în pregătirea tehnologilor noştri din industria de polimeri, prin prezentarea unor noi tehnici de sinteze şi de prelucrare sau prin expunerea încercărilor reuşite de lărgire a posibilităţilor de utilizare. Într-adevăr, se consideră că lucrarea lui Noll poate constitui în acelaşi timp şi un model de lucrare monografică pentru autorii noştri de literatură tehnică; din lucrare se desprind imediat calităţile pe care trebuie să le îndeplinească o bună monografie: competenţă, claritate, documentare completă, aplicaţii tehnice variate.

Monografia începe cu un capitol de generalităţi în care autorul discută noţiunile de bază în chimia siliconilor, termenologia, monomerii şi structura formală a polimerilor şi prezintă cîteva consideraţii economice generale.

În capitolul 2, autorul prezintă problemele legate de sinteza polimerilor siliconici, parametrii principali necesari conducerii sintezelor, precum şi problemele legate de realizarea industrială.

În capitolul 3, autorul discută monomerii utilizaţi în sinteza siliconilor de tipul $R_n\,Si\,X_{4-n}$, $R_{4-x}\,Si\,(OR)_x$, $R_n\,Si\,H_{4-n}$, în care R este radicalul organic şi X, un halogen.

Numeroase tabele cu proprietăţi fizice şi fizico-chimice însoţesc expunerea punînd astfel la dispoziţia cititorului o serie de date importante pentru laborator.

În capitolul 4, autorul se ocupă de sinteza poliorganosiloxanilor prin procedee hidrolitice şi nehidrolitice, discută reacţiile de polimerizare şi policondensare a silanolilor şi polisiloxanolilor şi reacţiile de reticulare a poliorganosiloxanilor, reacţiile de depolimerizare şi scindare. Discuţiile referitoare la aceste reacţii sînt însoţite de sistematizarea mecanismelor de reacţie şi de date asupra condiţiilor de lucru.

În capitolul 5, autorul prezintă o sistematică a siloxanilor organici polimeri, cu date numeroase referitoare la compoziţia chimică şi relaţiile cu datele fizice: viscozitate, temperaturi de topire şi de fierbere, indice de refracţie şi densităţi şi discută structura polimerilor pe baza celor mai noi date. O parte importantă din acest capitol se referă la relaţiile dintre proprietăţile fizice şi chimice, ca temperaturi de tranziţie, caracteristicile de curgere şi reactivitate şi structura moleculară.

În capitolul 6, se prezintă tehnologia cauciucurilor siliconice, vulcanizarea, obţinerea articolelor de cauciuc siliconic, tehnologia răşinilor siliconice, lacuri siliconice, unsori siliconice, emulsii şi dispersii siliconice, iar în capitolul 7, autorul dă un tablou general al proprietăţilor fizice ale siliconilor, se discută caracteristicile superficiale, proprietăţile uleiurilor şi unsorilor siliconice, reactivitatea chimică, rezistenţa la agenţi chimici şi intemperii, rezistenţa la radiaţii, proprietăţile electrice în corelaţie cu structura moleculară.

În continuare autorul discută proprietăţile maselor de presare ale materialelor plastice stratificate şi ale spumelor din răşini siliconice: proprietăţile mecanice, electrice, reactivitate chimică, permeabilitate la gaze şi lichide.

Capitolul se încheie cu o prezentare a proprietăţilor fiziologice a siliconilor şi siloxanilor polimeri.

Deosebit de importante sînt datele prezentate în capitolul 8 referitoare la utilizările siliconilor în diferite domenii ale tehnicii: în industria electrotehnică, în construcţia de maşini, în industria cauciucului, în industria lacurilor şi fibrelor sintetice, în industria sticlei şi ceramicei, în industria textilă şi pielărie, în industria hîrtiei, în protecţia construcţiilor, în medicină, farmaceutică şi cosmetică, în industria alimentară, utilizări ca antispumanţi, ca agenţii de flotaţie, diverse utilizări în laboratorul de chimie.

Lucrarea se bazează pe o bogată bibliografie: publicaţii brevete şi comunicări la diferite conferinţe internaţionale.

C. Bejan și E. Ruckenstein

STUDIUL UNOR FACTORI CARE INFLUENȚEAZĂ TRANSFERUL DE MASĂ ÎN PREZENȚA SUBSTANȚELOR CAPILAR-ACTIVE

Un număr relativ mare de cercetători [1—15] au întreprins studii experimentale privind efectul substanțelor capilar-active asupra transferului de masă de la picături la o fază continuă și au observat că aceste substanțe în concentrații mici (10^{-6}—10^{-4} mol·g/l) produc o scădere apreciabilă a vitezei de transfer. Această concluzie a fost completată într-o altă serie de lucrări [8, 27, 29], cu observația că concentrații mai mari de substanță capilar-activă (10^{-4}—10^{-2} mol·g/l) fac ca viteza de transfer să crească către valorile obținute în lipsa acesteia. Există deci o concentrație critică a substanței capilar-active pentru care transferul de masă este minim.

În această lucrare se prezintă date noi privind efectul unor agenți capilar-activi asupra transferului de masă de la picături la o fază continuă, fie cînd fiecare agent acționează individual, fie în amestec, precum și informații privind efectul combinat al unor factori hidrodinamici (cum sînt frecvența de generare a picăturilor sau prezența unei umpluturi în coloana de extracție) și al substanțelor capilar-active. Influența substanțelor capilar-active asupra transferului de masă în perioada de formare și cea de coalescență a picăturii (efecte de capăt) va fi, de asemenea, examinată.

PARTEA EXPERIMENTALĂ

Modul de lucru

Sistemul de extracție folosit conținea ca fază dispersă o soluție de acid acetic în benzen și drept fază continuă — o soluție de substanță capilar-activă în apă. Ca substanțe capilar-active s-au folosit dodecilsulfatul de sodiu, hexadecilsulfatul de sodiu și clorura de N-dodecil-pirimidină, introduse individual sau în amestec în sistemul de extracție.

Atît benzenul, acidul acetic cît și substanțele capilar-active folosite au fost substanțe pro analysi, iar apa, tridistilată.

Aparatura folosită era constituită dintr-o coloană de extracție *A* din sticlă Jena (fig. 1), umplută cu soluție apoasă și în care se introducea, sub formă de picături sau jet, prin capilara *C* fixat la partea inferioară, soluția de acid acetic în benzen. Pentru a menține un debit constant de soluție benzenică, s-a utilizat următorul sistem: din vasul de alimentare *D* soluția era condusă prin sifonul *E* la dozatorul de debit *F*, unde, prin intermediul plutitorului *G*, avînd la partea superioară o supapă conică din sticlă bine șlefuită, și cu ajuturul presiunii de argon, debitul soluției putea fi reglat cu mare precizie, pentru debite mai mari fiind necesară o suprapresiune de argon mai mare. Argonul din butelia *H* trece prin barbotorul *N'*, fluometrul *L*, vasele uscătoare *I*, *J*, *K*, apoi, prin bifurcația *M* era condus parte în dozatorul *F*, parte în barbotorul *N*, de unde excesul era evacuat în atmosferă. Reglarea debitului se făcea prin manipularea regulatorului de debit al bombei și / sau prin intermediul clemei fixate la evacuarea din barbotorul *N*. După ce picăturile de soluție benzenică parcurgeau de jos în sus întreaga coloană, erau colectate în partea superioară a coloanei, mult îngustată, pentru a avea efect de capăt (coalescență) mai mic, și prin colectorul *O* erau conduse spre cilindrul gradat *P*, unde erau colectate.

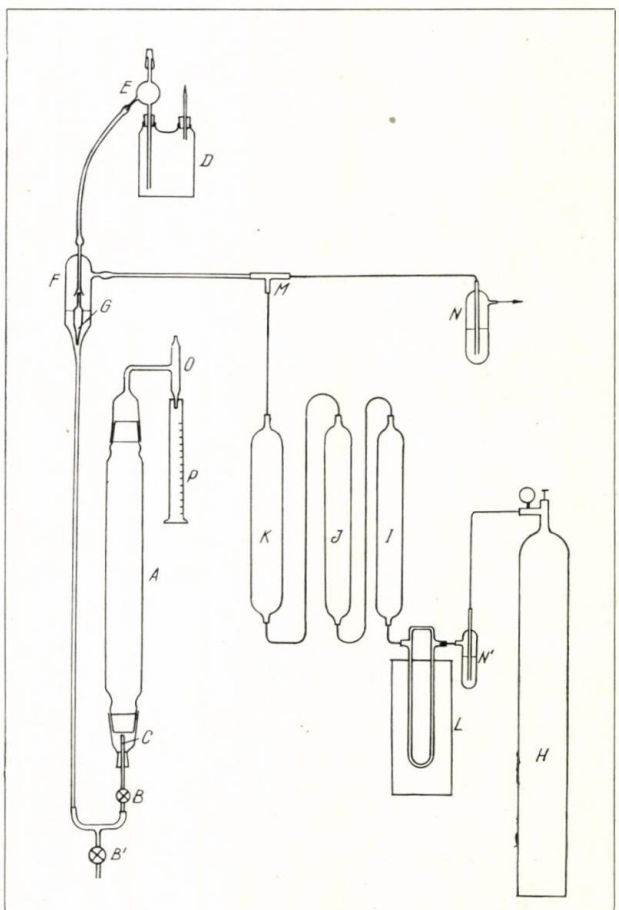


Fig. 1. Schema instalației de extracție.

Coloanele de extracție folosite au avut toate un diametru de 3,5 cm și înălțimi diferite, și anume de 170, 90, 35, și 1,7 cm.

Toată aparatura a fost confecționată din sticlă, iar legăturile între diversele dispozitive au fost făcute prin tuburi de polietilenă, materialul cel mai puțin atacat de soluțiile folosite.

În toate seriile de determinări s-a lucrat cu aceeași capilară, avînd diametrul interior de 0,092 cm și cu o soluție de acid acetic în benzen cu o concentrație de circa 1 M.

Concentrația acidului acetic în soluția benzenică inițială c_i, precum și concentrația finală a acidului acetic în soluția benzenică colectată la partea superioară a coloanei c_f au fost determinate prin dozare cu o soluție alcoolică de hidroxid de potasiu de titru cunoscut, în prezența fenolftaleinei.

Eficiența extracției a fost exprimată prin randamentul η:

$$\eta = \frac{c_i - c_f}{c_i} \cdot 100$$

și variația randamentului a fost urmărită funcție de variația altor parametri (concentrația substanței capilar-active, înălțimea coloanei de extracție, frecvența de generare a picăturilor etc.).

Temperatura de lucru s-a menținut pentru toate determinările la $25 \pm 2°C$.

Volumul unei picături s-a determinat din volumul fazei disperse necesar să formeze un număr determinat de picături.

Timpul de formare a unei picături, t_f, precum și timpul de parcurgere a coloanei de către o picătură, t_p au fost determinați prin cronometrare, luîndu-se media a 4—5 determinări.

În general, sistemul de alimentare descris menținea un debit aproape constant în tot cursul unei determinări, astfel încît frecvența picăturilor în coloana de extracție nu varia mai mult de ± 1 pic./min.

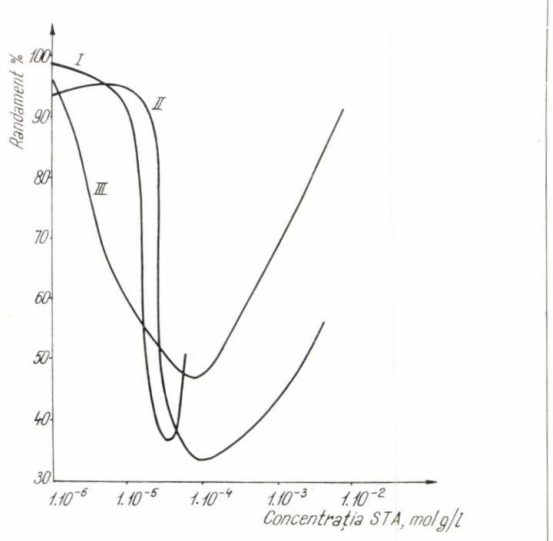


Fig. 2. Curba variației randamentului extracției în funcție de concentrația substanței capilar-active (STA):
I — hexadecilsulfat de sodiu; *II* — dodecilsulfat de sodiu; *III* — clorură de N-dodecilpirimidină.

REZULTATE EXPERIMENTALE ȘI DISCUȚII

1. Efectul concentrației substanței capilar-active

Într-o lucrare anterioară [27] s-a arătat că prezența clorurii de N-dodecilpirimidină în sistemul de extracție cercetat produce o scădere a randamentului extracției atunci cînd concentrația ei crește de la $1 \cdot 10^{-6}$ la $8{,}4 \cdot 10^{-5}$ mol·g/l, iar o mărire a concentrației clorurii de N-dodecilpirimidină peste această valoare produce o creștere treptată a randamentului (curba III din fig. 2).

Curbe analoge s-au obținut și în cazul extracției în prezență de dodecilsulfat de sodiu și hexadecilsulfat de sodiu (curba II și respectiv I din fig. 2).

Explicația acestei variații nemonotone a randamentului extracției în prezența unui agent capilar-activ trebuie legată de modificarea condițiilor hidrodinamice ale interfeței și în vecinătatea ei, datorită apariției unor gradienți de tensiune interfacială în lungul interfeței, produși de adsorbția progresivă a moleculelor agentului capilar-activ la interfață și de mișcările ce au loc în lungul interfeței.

Acest gradient de tensiune interfacială, care se datorește substanței capilar-active este nul atît în absența, cît și în momentul saturației complete a interfeței cu molecule ale substanței capilar-active adsorbite.

Durata necesară pentru saturația completă depinde de concentrația substanței capilar-active. Dacă se notează cu τ suma duratelor de formare a unei picături, de parcurgere a coloanei și de coalescență la partea superioară a coloanei de extracție și cu τ' — timpul în care se realizează saturația suprafeței picăturii, pentru concentrații mari $\tau' \ll \tau$ și, deci, neexistînd un gradient de tensiune interfacială, deoarece suprafața este uniform saturată, nu există nici frînare. Pentru concentrație nulă nu există, de asemenea, frînare. Între ele există o concentrație pentru care frînarea mișcărilor în vecinătatea interfeței este maximă și deci transferul de masă minim.

Curbele obținute (fig. 2) reprezintă un efect global al transferului solutului sub influența substanțelor capilar-active atît în perioada de formare a picăturii (la baza coloanei), cît și în perioada în care picătura străbate faza continuă (socotită din momentul desprinderii picăturii de pe capilară și parcurgerea întregii coloane pînă la punctul de coalescență), precum și, în perioada coalescenței picăturii (la partea superioară a coloanei).

Avînd în vedere condițiile hidrodinamice diferite ce există în momentul formării și coalescenței picăturii de cele existente în timp ce picătura străbate faza continuă, s-a propus separarea efectelor de capăt.

2. Efectul de capăt

În scopul evaluării efectului de capăt, s-au efectuat o serie de determinări utilizînd coloane de extracție cu înălțime din ce în ce mai mică.

În diagramele din figura 3 sînt reprezentate variațiile randamentului extracției în funcție de concentrația clorurii de N-dodecilpirimidină la diferite înălțimi ale coloanei de extracție (170, 90, 35 și

Tabela 1

EFICIENȚA EXTRACȚIEI (%) ÎN PERIOADA DE FORMARE ȘI COALESCENȚĂ A PICĂTURII. $t_f = 1$ s; $d_{capilar} = 0{,}032$ cm; $h_c = 0$ cm

Concentrația substanțelor capilar-active, mol·g/l	Efectul de capăt, %
0	50,5
1.10^{-6}	19,2
5.10^{-6}	13,1
1.10^{-5}	12,3
5.10^{-5}	10,8
1.10^{-4}	9,4
5.10^{-4}	10,2
1.10^{-3}	17,3
5.10^{-3}	23,1
1.10^{-2}	32,6

1,7 cm), pentru același timp de formare a picăturii, ($t_f = 1$ s.).

Eficiența extracției în perioada de formare și coalescență a picăturii s-a calculat din valorile randamentelor obținute în aceleași condiții, dar pentru înălțimi de coloană diferite, printr-un procedeu de extrapolare grafică pentru înălțime nulă a coloanei de extracție (fig. 4 și tabela 1).

Deși prezența substanțelor capilar-active provoacă o reducere a efectului de capăt, totuși valorile găsite sînt, în unele cazuri, mai mari decît cele date de formula stabilită de H e e r t j e s [28]. Se precizează însă că formula lui Heertjes este valabilă pentru o concentrație nulă a substanței capilar-active și numai pentru perioada de formare a picăturii. Explicația faptului menționat trebuie căutată în efectul provocat de procesul de coalescență ce are loc la partea superioară a coloanei.

3. Efectul umpluturii

Prezența unei umpluturi în coloana de extracție mărește mult randamentul, astfel încît se poate arăta că în coloanele cu umplutură randamentul extracției este puțin influențat de prezența substanțelor capilar-active. Datele obținute în cazul sistemului de extracție conținînd clorură de N-dodecilpirimidină sînt reprezentate grafic în figura 5, pentru o coloană de extracție cu înălțimea efectivă h_c de 90 cm (înălțimea măsurată de la deschiderea capilarei pînă la punctul de colectare a soluției benzenice), și care conținea pe o înălțime h_u de 56 cm o umplutură formată din inele Raschig de sticlă, avînd diametrul d_i și înălțimea h_i de 0,5 cm. Curba I din figura 5 reprezintă variația randamentului extracției în funcție de concentrația clorurii de N-dodecilpirimidină în coloana cu umplutură, iar curba II — în aceeași coloană, dar fără umplutură. Ambele serii de determinări au fost efectuate pentru același timp de formare a picăturii ($t_f = 1$ s).

Randamentele mărite ale extracției în coloanele cu umplutură chiar în prezența urmelor de substanță capilar-activă pot fi explicate calitativ pe baza reînnoirii continue a interfeței picăturii, care trebuie să parcurgă un drum plin de obstacole. Mărirea accentuată a interfeței și schimbarea ei continuă prin

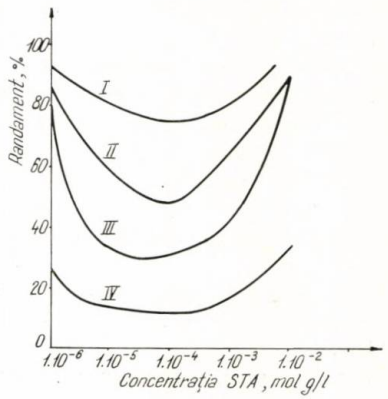


Fig. 3. Curba variației randamentului de extracție în funcție de concentrația clorurii de N-dodecilpirimidină și înălțimea coloanei:

I — înălțimea coloanei de extracție, 170 cm; *II* — înălțimea coloanei de extracție, 90 cm; *III* — înălțimea coloanei de extracție, 35 cm; *IV* — înălțimea coloanei de extracției, 1,7 cm.

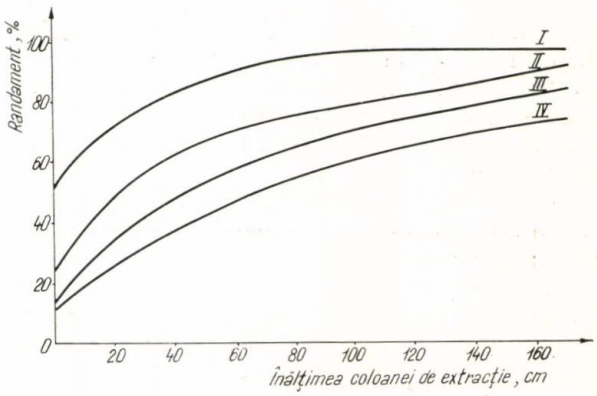


Fig. 4. Curbele de extrapolare grafică a efectului de capăt pentru diferite concentrații de clorură de N-dodecilpirimidină. Timp de formare a unei picături, t.f. = 1 s:

I — în absența substanței capilar-active; *II* — în prezența de $5 \cdot 10^{-3}$M substanță capilar-activă; *III* — în prezența de $5 \cdot 10^{-6}$M substanță capilar-activă; *IV* — în prezența de 5.10^{-3}M substanță capilar-activă.

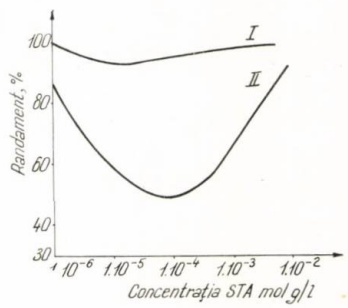


Fig. 5. Curba variației randamentului extracției în funcție de concentrația clorurii de N-dodecilpirimidină:

I — coloana cu umplutură ($d_i = h_i = 0{,}5$ cm); *II* — coloana fără umplutură ($h_c = 90$ cm; $h_u = 56$ cm.)

trecerea picăturilor prin golurile umpluturii, precum și creșterea timpului de contact al celor două faze au drept consecință o mărire a randamentului extracției, care poate să ia valori chiar mai mari decît cele obținute în absența substanței capilar-active.

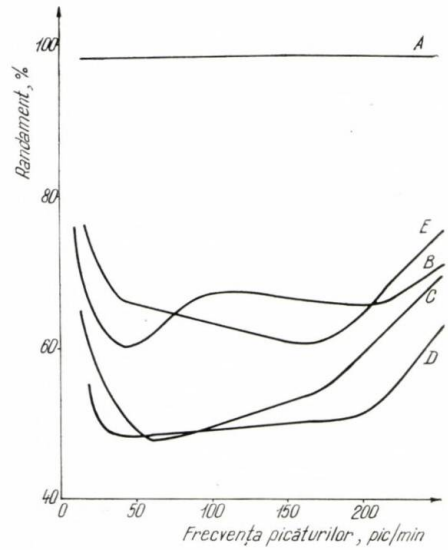


Fig. 6. Variația randamentului extracției în funcție de frecvența picăturilor în coloana fără umplutură (h_c = = 90 cm):

A — în absența substanței capilar-active; *B* — în prezență de $5 \cdot 10^{-5}$M substanță capilar-activă; *C* — în prezență de $5 \cdot 10^{-5}$M substanță capilar-activă; *D* — în prezență de $1 \cdot 10^{-4}$M substanță capilar-activă; *E* — în prezență de $1 \cdot 10^{-3}$M substanță capilar-activă; STA = clorura de N-dodecilpirimidină.

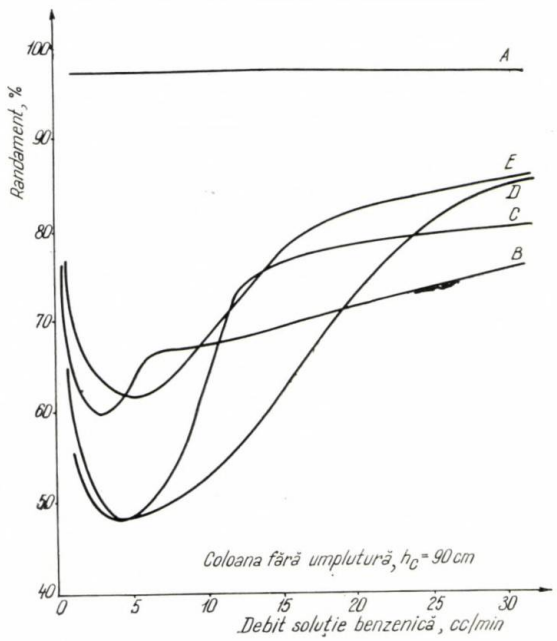


Fig. 7. Curba variației randamentului în funcție de debitul soluției benzenice:

A — în absența substanței capilar-active; *B* — în prezență de $5 \cdot 10^{-6}$M substanță capilar-activă; *C* — în prezență de $5 \cdot 10^{-5}$M substanță capilar-activă; *D* — în prezență de $1 \cdot 10^{-4}$M substanță capilar-activă; *E* — în prezență de $1 \cdot 10^{-3}$M substanță capilar-activă. STA — clorura de N — dodecilpirimidină. Coloana fără umplutură, h_c = 90 cm.

4. Efectul frecvenței picăturilor

În cazul coloanelor fără umplutură, figura 6 reprezintă variația randamentului extracției în funcție de frecvența picăturilor pentru diferite concentrații de clorură de N-dodecilpirimidină (curbele *B*, *C*, *D*, și *E*); aceste curbe se caracterizează prin existența unui minim al randamentului pentru o anumită valoare a frecvenței picăturilor. Cu cît concentrația substanței capilar-active este mai mare de $0{,}84 \times 10^{-4}$ M randamentele obținute sînt mai bune (curba *E*).

Curba *A* reprezintă variația randamentului extracției în funcție de frecvența picăturilor în absența substanței capilar-active și, după cum se vede, ea se apropie foarte mult de o dreaptă.

În figura 7 s-au reprezentat grafic curbele dependenței randamentului de debitul de soluție benzenică. Aceste curbe sînt asemănătoare cu cele din figura 6.

Explicația alurii acestor curbe trebuie căutată în frînarea exercitată de pelicula de molecule capilar-active adsorbite la interfață [16—22]. Această frînare exercitată de substanța capilar-activă asupra mișcărilor la interfață (și respectiv asupra transferului de masă) se produce ca rezultat al celor două procese pe care le suferă substanța capilar-activă, și anume:

1) difuziunea moleculelor substanței capilar-active din volumul soluției apoase la suprafața picăturii;

2) fenomenul de adsorbție al acestor molecule la interfață.

Determinant de viteză este procesul cel mai lent. La frecvențe mici este posibil ca difuziunea să fie determinantă de viteză; cu creșterea frecvenței, difuziunea de substanță capilar-activă este mărită și, deci, frînarea crește.

Aceasta corespunde porțiunii descrescătoare a curbei ce reprezintă dependența randamentului de frecvența picăturilor.

Cînd frecvența de generare a picăturilor depășește o anumită limită, regiunea din vecinătatea locului de formare și de mișcare a picăturilor sărăcește repede în substanță capilar-activă, efectul de frînare se micșorează, și transferul de masă începe să crească (fig. 6).

Dependența diametrului picăturii care se desprinde de concentrația substanței capilar-active este dată în figura 8. Existența unui maxim se poate explica dacă se au în vedere cele două efecte cu caracter contrar, provocate de prezența substanței capilar-active. Pe de o parte, cu creșterea concentrației substanței capilar-active scade tensiunea interfacială, ceea ce are drept consecință micșorarea diametrului, iar pe de altă parte, efectul de frînare, provocat de gradientul de tensiune interfacială, are drept consecință o mărire a diametrului.

Dependența diametrului de frecvență, dată în figura 9 se poate explica într-un mod asemănător cu cel al dependenței randamentului extracției. Frînarea care crește, deoarece difuziunea substanței capilar-active este mărită cu frecvența (la frecvențe mici), și micșorarea frînării la frecvențe mai mari se datoresc sărăcirii regiunii de formare în substanță capilar-activă.

În cazul coloanelor cu umplutură, în figura 10 se prezintă curbele variației randamentului extracției în funcție de frecvența (debit) picăturilor pentru diferite concentrații de agenți capilar-activi. După cum este de așteptat, în acest caz efectul frecvenței picăturilor este puțin important.

5. Efectul amestecurilor de substanțe capilar-active

După cum s-a arătat la punctul 1, acțiunea unei singure substanțe capilar-active asupra randamentului extracției se produce conform curbelor din figura 2, caracterizate prin existența unui minim al transferului de masă, corespunzător unei concentrații critice de substanță capilar-activă. Autorii și-au propus să examineze efectul amestecurilor binare de substanțe capilar-active, menținîndu-se concentrația uneia dintre substanțele capilar-active constantă și crescînd progresiv concentrația celeilalte în soluția apoasă.

Pentru comparație, randamentele obținute au fost date în tabelele 2, 3 și 4, împreună cu cele realizate în cazul utilizării a cîte unui singur aditiv în concentrația avută în amestec.

Din tabelele 2 și 3 se observă că randamentele obținute în cazul amestecului de dodecilsulfat de sodiu și clorură de N-dodecilpirimidină sînt, de cele mai multe ori, mai scăzute decît randamentele date de fiecare substanță capilar-activă în parte. Chiar în cazul concentrațiilor mai mari ale celor doi aditivi, deși se observă o creștere a randamentului, această creștere nu este atît de mare ca în cazul acțiunii individuale a fiecărui aditiv.

Aceeași scădere marcantă a randamentului s-a obținut și în cazul amestecului de dodecilsulfat de sodiu și hexadecilsulfat de sodiu (tabela 4), deși cele două substanțe au structuri chimice foarte asemănătoare.

Explicația trebuie legată de faptul că variația tensiunii interfaciale a unui amestec cu concentrația este mai rapidă [30].

La o variație de concentrație corespunde o variație mai mare de tensiune superficială. Deci și gradientul tensiunii superficiale în lungul interfeței poate fi mai mare, și frînarea mai puternică.

CONCLUZII

S-a studiat transferul de masă în cazul extracției acidului acetic din picături de benzen într-o soluție apoasă de substanță capilar-activă.

S-au constatat următoarele:

— Existența unei concentrații critice de substanță capilar-activă pentru care transferul de masă este minim: de asemenea, existența unei concentrații critice (diferite de prima), pentru care diametrul picăturii ce se desprinde este maxim.

— Efectul de capăt este redus de prezența substanței capilar active.

— Efectul umpluturii în coloana de extracție este de a mări randamentul extracției, astfel încît aceasta este puțin influențată de prezența substanței capilar-active.

— Frecvența picăturilor influențează doar extracția în coloanele fără umplutură, existînd o valoare critică a frecvenței pentru care randamentul este minim.

— Amestecurile de substanțe capilar-active produc o reducere mai puternică a randamentului extracției decît o singură substanță capilar-activă.

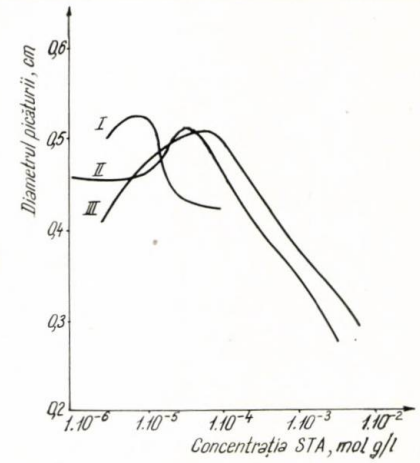


Fig. 8. Curba variației diametrului picăturii în funcție de concentrația substanței capilar-active:
I — hexadecilsulfat de sodiu; *II* — dodecilsulfat de sodiu; *III* — clorura de N-dodecilpirimidină.

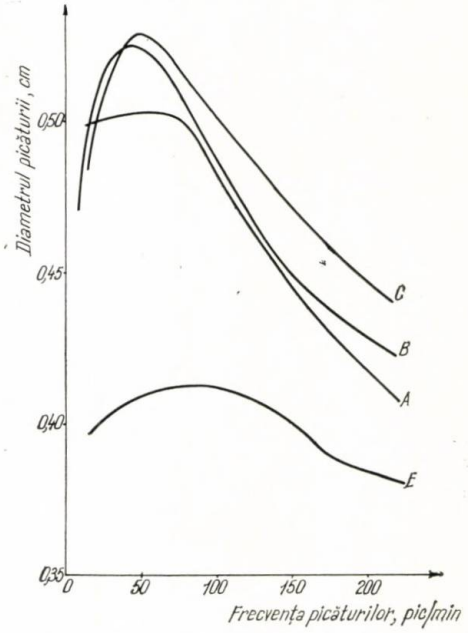


Fig. 9. Curba variației diametrului picăturii în funcție de frecvență:
A — în absența substanței capilar-active; *B* — în prezența de $5 \cdot 10^{-6}$M substanță capilar-activă; *C* — în prezența de $5 \cdot 10^{-5}$M substanță capilar-activă; *E* — în prezență de $1 \cdot 10^{-3}$M substanță capilar-activă. Coloană fără umplutură ($h_c = 90$ cm); STA = clorura de N-dodecilpirimidină.

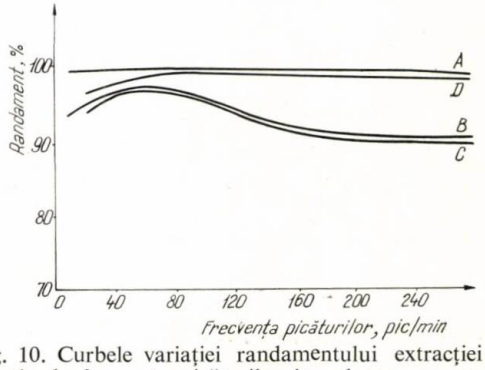


Fig. 10. Curbele variației randamentului extracției în funcție de frecvența picăturilor în coloana cu umplutură ($h_c = 90$ cm; $h_u = 56$ cm; $h_i = d_i = 0{,}5$ cm):
A — în absența substanței capilar-active; *B* — în prezență de $1 \cdot 10^{-5}$M substanță capilar-activă; *C* — în prezență de $5 \cdot 10^{-4}$M substanță capilar-activă; *D* — în prezență de $5 \cdot 10^{-3}$M substanță capilar-activă. STA — clorură de N — dodecilpirimidină.

Tabela 2

AMESTEC: DODECILSULFAT DE SODIU + CLORURĂ DE N-DODECILPIRIMIDINĂ

d capilar = 0,092 cm; h_c = 90 cm; $C_i \sim 1M$

Conc. dodecilsulfatului de sodiu = A mol/l		$2{,}5.10^{-4}$	$2{,}5.10^{-4}$	$2{,}5.10^{-4}$	$2{,}5.10^{-4}$	$2{,}5.10^{-4}$	$2{,}5.10^{-4}$
Conc. clorurii de N-dodecilpirimidină = B mol/l		5.10^{-5}	$2{,}5.10^{-5}$	5.10^{-5}	$2{,}5.10^{-4}$	5.10^{-4}	$2{,}5.10^{-3}$
η%	A + O	37,61	37,61	37,61	37,61	37,61	37,61
	B + O	68,24	61,56	50,54	53,33	62,13	73,89
	A + B	30,25	27,97	25,38	29,83	35,16	52,78

Tabela 3

AMESTEC: DODECILSULFAT DE SODIU + CLORURĂ DE N-DODECILPIRIMIDINĂ

d capilar = 0,092; h_c = 90 cm; $C_i \sim 1M$

Conc. clorurii de N-dodecilpirimidină = A mol/l		5.10^{-5}	5.10^{-5}	5.10^{-5}	5.10^{-5}	5.10^{-5}	5.10^{-5}
Conc. dodecilsulfatului de sodiu = B mol/l		1.10^{-5}	$2{,}5.10^{-5}$	5.10^{-5}	$2{,}5.10^{-4}$	5.10^{-4}	1.10^{-3}
η%	A + O	50,54	50,54	50,54	50,54	50,54	50,54
	B + O	95,07	92,84	46,09	37,56	37,80	41,64
	A + B	51,87	49,50	46,13	24,02	25,20	30,63

Tabela 4

AMESTEC: HEXADECILSULFAT DE SODIU + DODECILSULFAT DE SODIU

d capilar = 0,092 cm; h_c = 90 cm; $C_i \sim 1M$

Concentrația hexadecilsulfatului de sodiu = A		$2{,}5.10^{-5}$	$2{,}5.10^{-5}$	$2{,}5.10^{-5}$	$2{,}5.10^{-5}$	$2{,}5.10^{-5}$	$2{,}5.10^{-5}$
Concentrața dodecilsulfatului de sodiu = B		$2{,}5.10^{-5}$	5.10^{-5}	$2{,}5.10^{-4}$	5.10^{-4}	$2{,}5.10^{-3}$	5.10^{-}
η%	A + O	56,47	56,47	56,47	56,47	56,47	56,47
	B + O	92,84	46,09	37,56	37,80	47,60	57,54
	A + B	43,96	40,91	36,92	34,84	41,55	49,23

Bibliografie

1. Christensen, G. B. şi Terjesen, S. G. În: Chem. Eng. Sci., 7, 1958, p. 222.
2. Christensen, G. B. şi Terjesen, S. G. În: Chem. Eng. Sci. **9**, 1959, p. 225.
3. Cullen, E. J. şi Davidson, J. F. În: Chem. Eng. Sci., **6**, 1949, p. 119.
4. Emmert, R. F. şi Pigford, R. T. În: Chem. Eng. Progr., **50**, 1954, p. 87.
5. Fujinawa, K., Nikaike, J. şi Kurihara, T. În: Kagaku, Kogaku, **22**, 1958, p. 420.
6. Garner, F. H. şi Hale, A. E. În: Chem. Eng. Sci., **2**, 1953, p. 157.
7. Garner, F. H. şi Harmertonn, D. În: Chem. Eng. Sci., **3**, nr. 1, 1954.
8. Garner, F. H. şi Skelland, A. H. P. În: Ind. Eng. Chem., **48**, 1956, p. 56.
9. Holm, A. şi Terjesen, S. G. În: Chem. Eng. Sci., **3**, 1954, p. 265.
10. Lindland, G. P. şi Terjesen, S. G. În: Chem. Eng. Sci. **5**, nr. 1, 1956.
11. Melhus, B. I. şi Terjesen, S. G. În: Chem. Eng. Sci., **7**, 1957, p. 83.
12. Torsen, G. şi Terjesen, S. G. În: Chem. Eng. Sci, **17**, 1962, p. 137.
13. Sherwood, T. K., Evans, J. E. şi Longcor, J. V. A. În: Ind. Eng. Chem., **31**, 1939, p. 146.
14. West, F. B., Herrman, A. J., Chong, A. T. şi Thomas, L. E. K. În: Ind. Eng. Chem., **44**, 1952, p. 625.
15. West, F. B., Robinson, P. A., Morgenhalter, A. C., Beck, J. şi Mc. Gregor. În: Ind. Eng. Chem., **43**, 1954, p. 235,
16. Levici, V. G., Hidrodinamica fizico-chimică. Akad. Nauk S.S.S.R., Moscova, 1959.
17. Ruckenstein, E. În: Chem. Eng, Sci., **19**, 1964, p. 131.
18. Ruckenstein, E. În: Chem. Eng. Sci., **19**, 1964, p. 505.
19. Sterling, G. V. şi Scriven, L. E. În: Amer. Inst. Chem. Eng. J., **5**, 1959, p. 514.
20. Ternovskaia, A. şi Belopolski, A. J. În: Zh. fiz. Khim. S.S.S.R., **24**, 1950, p. 981, şi **26**, 1952, p. 1 040.
21. Ruckenstein, E. În: Rev. Chim. nr. 9, 1959, p. 500; **11**, 1967, p. 1 427; **15**, 1967, p. 39.
22. Garner, F. H. şi Skelland, A. H. P. În: Chem. Eng. Sci., **4**, nr. 1, 1955.
23. Francis, R. C. şi Berg, J. G. În: Chem. Eng. Sci., **22**, 1967, p. 389.
24. Chu, G. J., Taylor, C. C. şi Levy, D. J. În: Chem. Eng. Sci., **6**, 1949, p. 119.
25. Davis, E. E. şi Acrivos, A. În: Chem. Eng. Sci., **21**, 1966, p. 681.
26. Volpicelli, G. şi Massimilla, L. În: La chemica e l'industria, **45**, 1963, p. 405.
27. Bejan, G. În: Inst. Polit. Bucureşti (sub tipar).
28. Heertejes, N. În: Chem. Eng. Sci., **21**, 1966, p. 755.
29. Zieminski, A. şi Lessard, R. În: Proc. Design, Develop., **8**, 1969, p. 69.
30. Brucik, E. şi Newman, R. G. În: Colloidn. Sci., **9**, 1954.

I. Boţa

RECUPERAREA CĂLDURII REZIDUALE DIN PROCESELE TEHNOLOGICE ALE INDUSTRIEI AZOTULUI ŞI ACIDULUI SULFURIC

În ultimii 20 de ani, industria chimică anorganică din România, în special, industria azotului şi a acidului sulfuric a cunoscut o dezvoltare fără precedent.

Acest ritm rapid de construcţii de instalaţii industriale chimice a fost caracterizat de preocuparea (pe front larg) de a se realiza instalaţii bazate pe procese tehnologice cu performanţe tehnice superioare şi care să confere o mare siguranţă în exploatare, stabilitate deplină în funcţionare, elasticitate şi condiţii de realizare relativ uşoare.

Simultan cu această acţiune, s-a căutat ca noile instalaţii să fie de capacităţi cît mai mari, pentru a se putea beneficia de următoarele avantaje: randament global (al utilajelor mari) cît mai bun, personal de exploatare cît mai puţin, suprafeţe ocupate mici şi investiţii reduse; modernizarea şi completarea unităţilor existente pentru a fi aduse la nivelul performanţelor noilor fabricaţii.

Dintre instalaţiile industriei chimice anorganice la care s-au obţinut rezultate remarcabile se pot menţiona următoarele:

A. Industria îngrăşămintelor cu azot:
— instalaţii de amoniac;
— instalaţii de acid azotic.
B. Industria acidului sulfuric.

Printre elementele care au contribuit în mod substanţial la obţinerea acestor rezultate, se poate menţiona şi rezolvarea cu succes a recuperării avansate a căldurilor reziduale din procesele tehnologice respective. De asemenea, a influenţat în mod deosebit şi concepţia adoptată, şi anume gospodărirea cît mai economică posibil a căldurii reziduale recuperate.

Pentru rezolvarea optimă a acestor probleme au fost necesare eforturi şi timp îndelungat din partea multor sectoare industriale (metalurgie, construcţii de maşini), proiectări, cercetări etc., deoarece pe parcursul concepţiei realizării încercărilor pe bancul de probe şi în perioada de exploatare de lungă durată au apărut o serie de implicaţii, neprevăzute, în diferitele circuite şi utilaje, cuprinse în schemele adoptate.

Toate acestea au avut ca efect pozitiv cîştigarea unei vaste experienţe atît în domeniul concepţiei cît şi în domeniul construcţiilor de maşini şi în exploatare.

A. Industria îngrăşămintelor cu azot

Fabricaţiile care cooperează în industria îngrăşămintelor cu azot care interesează din punct de vedere termoenergetic sînt:

1. Instalaţiile pentru fabricarea acidului azotic.
2. Instalaţiile pentru fabricarea amoniacului.

1. *Fabricarea acidului azotic*

În ţara noastră sînt în funcţiune mai multe tipuri de tehnologii, fiecare dintre acestea avînd particularităţile sale specifice, cu avantajele şi dezavantajele respective.

Fazele principale ale tuturor proceselor tehnologice de fabricare a acidului azotic sînt:

a) faza de ardere a amoniacului gazos cu aer;
b) faza de absorbţie a gazelor nitroase rezultate.

În decursul timpului, presiunile la care s-au realizat aceste două faze ale procesului au crescut, şi aceasta numai după ce construcţia de maşini, respectiv metalurgia, au reuşit să obţină echipamente, respectiv materiale, care să poată lucra în domeniul parametrilor tot mai mari şi în medii corosive.

Astfel, faza de ardere în industria acidului azotic din ţara noastră s-a realizat la 1,02, 3,5 şi 5 ata, iar faza de absorbţie s-a realizat la 1,02, 3,5, 5 şi 10 ata.

Avantajele arderii sub presiune sînt: agregate cu volume şi gabarite reduse şi timp de reacţie scurt, iar ca dezavantaje se pot menţiona: consumul de platină creşte cu pătratul presiunii şi recuperarea căldurii reziduale într-un singur punct (la sita de $P_t - R_0$) se realizează mai greu.

Procesele moderne se realizează la presiuni superioare presiunii atmosferice, obţinîndu-se, în consecinţă, avantaje economice.

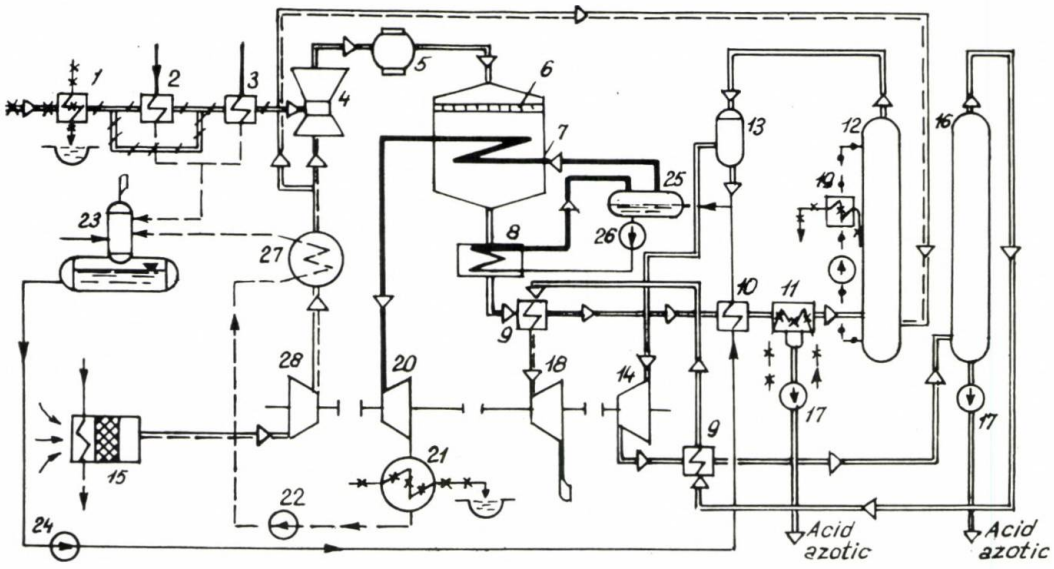
Paralel cu evoluţia echipamentului tehnologic, s-au perfecţionat şi instalaţiile pentru recuperarea căldurii reziduale din proces.

Creşterea gradului de recuperare a căldurii reziduale din fiecare tehnologie adoptată cu presiunea este prezentată în tabela 1.

Tabela 1

Nr. crt.	Presiunea la care se realizează faza de ardere, ata	Cantitatea de abur obţinută, t/abur/t acid	Presiunea abur, ata	Temperatura abur, °C
1	1,02	0,8	6	sat.
2	3,5	1,0	40	450
3	5,0	1,33	40	450

Aburul obţinut, în funcţie de parametrii săi şi de posibilităţile de cooperare cu alţi consumatori interni sau externi, a fost utilizat în modul cel mai economic posibil.



Fig, 1:

=×=×=×= amoniac lichid; ‖=≠=≠=≠= amoniac gazos; ===== gaz de proces; —•—·—·— condens acid; ▬▬▬ abur; ——— apă de alimentare cazane; — — — — — condens pur; ═ ═ ═ aer de proces.

1 — evaporator amoniac; *2* — evaporator amoniac secundar; *3* — supraîncălzitor amoniac; *4* — ejector aer—amoniac; *5* — cameră de amestec; *6* — element de ardere; *7* — supraîncălzitor abur; *8* — vaporizatorul cazanului; *9* — schimbător de căldură; *10* — economizor apă; *11* — răcitor gaz proces; *12* — coloană de oxidare; *13* — separator; *14* — compresor gaze nitrare; *15* — filtru și preîncălzitor aer; *16* — colector absorbție; *17* — pompă de acid; *18* — turbină de expansie; *19* — răcitor de condens acid; *20* — turbina cu abur; *21* — condensatorul turbinei; *22* — pompă de condens; *23* — degazor termic și rezervor apă; *24* — pompă alimentare cazane; *25* — tambur separator; *26* — pompă recirculație; *27* — răcitor de aer; *28* — compresor de aer.

În figura 1 este redată schema termotehnologică de principiu pentru fabricarea acidului azotic, în care gradul de recuperare a căldurii reziduale este de 1,33 t abur/t acid la 40 ata, 450°C și care abur este utilizat la turbina care acționează compresorul de aer de proces și compresorul de gaze nitroase. Schema este reprezentată principial pentru a se putea evidenția atît circuitul tehnologic, cît și cel de recuperare.

Din schemă se observă că pe același ax cu compresorul de aer de proces, cu compresorul de gaze nitroase și cu turbina de abur este și o turbină de gaze recuperatoare de energie în care se destind gazele de proces, obținîndu-se un aport substanțial de energie mecanică pentru acționarea celor două compresoare.

Circuitul abur de recuperare, care se realizează în cazanul recuperator cu circulație forțată și care se destinde în turbina de abur pînă la presiunea de 0,08—0,10 ata și care este condensat în schimbătorul răcit cu apă, este de tipul în circuit închis, pentru a avea minimum de consum de apă demineralizată de adaos.

Performanțele tehnico-economice realizate de instalațiile care lucrează după această schemă se situează la nivelul tehnologiilor moderne.

2. *Fabricarea amoniacului*

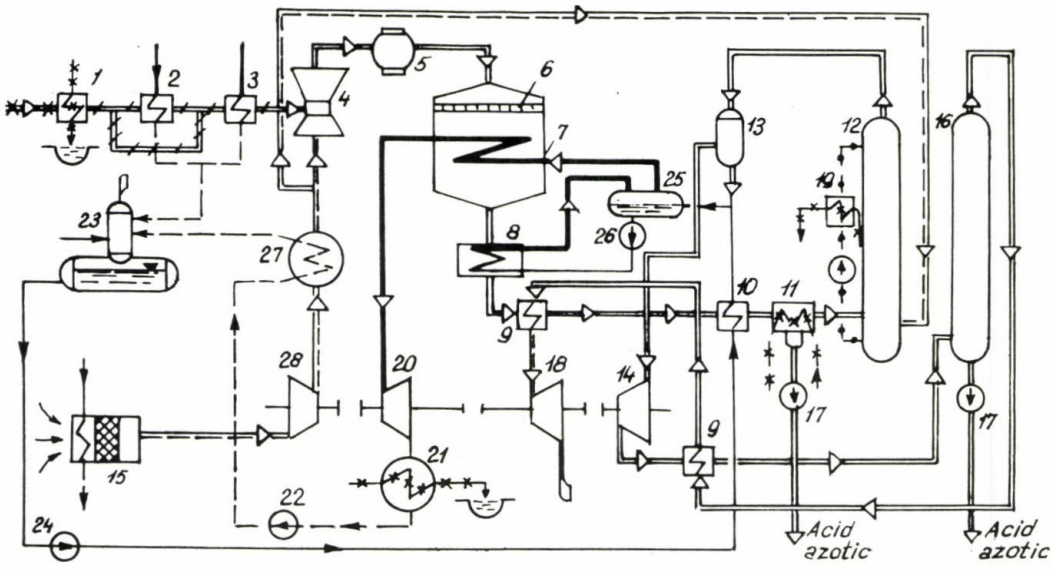
Procesul de fabricare a amoniacului și factorii care influențează în amănunt performanțele acestuia formează un vast complex de probleme și funcție de modul cum sînt rezolvate acestea în cadrul unui flux tehnologic se obțin și rezultatele economice scontate în exploatarea instalațiilor.

În ultimii ani, s-a realizat o diversitate de procese de fabricare a amoniacului, mult mai mare, în raport cu alte fabricații. De asemenea, s-au adoptat instalații cu capacități pe o singură linie de fabricație, care au crescut în ultimii cinci ani aproape de trei ori: de la 360 la 1 000 t/zi.

Cu ocazia conceperii și definitivării procesului tehnologic respectiv, s-au folosit toate echipamentele la care s-au obținut perfecționări și rezultate bune la probele de funcțiune (și chiar agregate folosite în cadrul altor industrii, dar care pot fi utilizate și în industria amoniacului). Astfel, agregatele de compresiune pentru aer, gaz metan și gaz de sinteză, care erau în tehnologiile clasice, de tipul cu cilindrii opuși, s-au înlocuit cu compresoare de tipul centrifugal de mare capacitate. De asemenea, la agregatele de cazane de abur (recuperatoare de căldură reziduală din tehnologie) s-au ridicat parametrii aburului produs pînă la nivelul de 40, 60, 100 ata și la temperaturi de 450, 480 și 540°C.

Procesul de fabricare a amoniacului — pe scurt — constă din intrarea în reacție a gazelor naturale cu aburul, pe măsură ce amestecul trece prin tuburi umplute cu catalizatori într-un reactor încălzit (instalația de reformare primară). Reacția se continuă adăugîndu-se aer într-un raport bine stabilit, pentru a introduce azotul necesar sintezei. Amestecul de gaze trece în continuare printr-un reactor catalitic (instalația de reformare secundară). Reacțiile catalitice ulterioare oxidează CO în CO_2; CO_2 este eliminat prin spălare și urmele de CO sînt retransformate în gaz metan. Gazele de sinteză astfel obținute sînt comprimate pînă la 150—350 ata.

În coloana de sinteză gazele trecîndu-se peste un strat de catalizator se transformă în amoniac; gazele de recirculare ale circuitului de sinteză sînt răcite pentru a condensa și separa amoniacul lichid.



Fig, 1:

=×=×=×= amoniac lichid; ‖=≠=≠=≠= amoniac gazos; ===== gaz de proces; —•—·—·— condens acid; ▬▬▬ abur; ——— apă de alimentare cazane; — — — — — condens pur; ═ ═ ═ aer de proces.

1 — evaporator amoniac; *2* — evaporator amoniac secundar; *3* — supraîncălzitor amoniac; *4* — ejector aer—amoniac; *5* — cameră de amestec; *6* — element de ardere; *7* — supraîncălzitor abur; *8* — vaporizatorul cazanului; *9* — schimbător de căldură; *10* — economizor apă; *11* — răcitor gaz proces; *12* — coloană de oxidare; *13* — separator; *14* — compresor gaze nitrare; *15* — filtru și preîncălzitor aer; *16* — colector absorbție; *17* — pompă de acid; *18* — turbină de expansie; *19* — răcitor de condens acid; *20* — turbina cu abur; *21* — condensatorul turbinei; *22* — pompă de condens; *23* — degazor termic și rezervor apă; *24* — pompă alimentare cazane; *25* — tambur separator; *26* — pompă recirculație; *27* — răcitor de aer; *28* — compresor de aer.

În figura 1 este redată schema termotehnologică de principiu pentru fabricarea acidului azotic, în care gradul de recuperare a căldurii reziduale este de 1,33 t abur/t acid la 40 ata, 450°C și care abur este utilizat la turbina care acționează compresorul de aer de proces și compresorul de gaze nitroase. Schema este reprezentată principial pentru a se putea evidenția atît circuitul tehnologic, cît și cel de recuperare.

Din schemă se observă că pe același ax cu compresorul de aer de proces, cu compresorul de gaze nitroase și cu turbina de abur este și o turbină de gaze recuperatoare de energie în care se destind gazele de proces, obținîndu-se un aport substanțial de energie mecanică pentru acționarea celor două compresoare.

Circuitul abur de recuperare, care se realizează în cazanul recuperator cu circulație forțată și care se destinde în turbina de abur pînă la presiunea de 0,08—0,10 ata și care este condensat în schimbătorul răcit cu apă, este de tipul în circuit închis, pentru a avea minimum de consum de apă demineralizată de adaos.

Performanțele tehnico-economice realizate de instalațiile care lucrează după această schemă se situează la nivelul tehnologiilor moderne.

2. *Fabricarea amoniacului*

Procesul de fabricare a amoniacului și factorii care influențează în amănunt performanțele acestuia formează un vast complex de probleme și funcție de modul cum sînt rezolvate acestea în cadrul unui flux tehnologic se obțin și rezultatele economice scontate în exploatarea instalațiilor.

În ultimii ani, s-a realizat o diversitate de procese de fabricare a amoniacului, mult mai mare, în raport cu alte fabricații. De asemenea, s-au adoptat instalații cu capacități pe o singură linie de fabricație, care au crescut în ultimii cinci ani aproape de trei ori: de la 360 la 1 000 t/zi.

Cu ocazia conceperii și definitivării procesului tehnologic respectiv, s-au folosit toate echipamentele la care s-au obținut perfecționări și rezultate bune la probele de funcțiune (și chiar agregate folosite în cadrul altor industrii, dar care pot fi utilizate și în industria amoniacului). Astfel, agregatele de compresiune pentru aer, gaz metan și gaz de sinteză, care erau în tehnologiile clasice, de tipul cu cilindrii opuși, s-au înlocuit cu compresoare de tipul centrifugal de mare capacitate. De asemenea, la agregatele de cazane de abur (recuperatoare de căldură reziduală din tehnologie) s-au ridicat parametrii aburului produs pînă la nivelul de 40, 60, 100 ata și la temperaturi de 450, 480 și 540°C.

Procesul de fabricare a amoniacului — pe scurt — constă din intrarea în reacție a gazelor naturale cu aburul, pe măsură ce amestecul trece prin tuburi umplute cu catalizatori într-un reactor încălzit (instalația de reformare primară). Reacția se continuă adăugîndu-se aer într-un raport bine stabilit, pentru a introduce azotul necesar sintezei. Amestecul de gaze trece în continuare printr-un reactor catalitic (instalația de reformare secundară). Reacțiile catalitice ulterioare oxidează CO în CO_2; CO_2 este eliminat prin spălare și urmele de CO sînt retransformate în gaz metan. Gazele de sinteză astfel obținute sînt comprimate pînă la 150—350 ata.

În coloana de sinteză gazele trecîndu-se peste un strat de catalizator se transformă în amoniac; gazele de recirculare ale circuitului de sinteză sînt răcite pentru a condensa și separa amoniacul lichid.

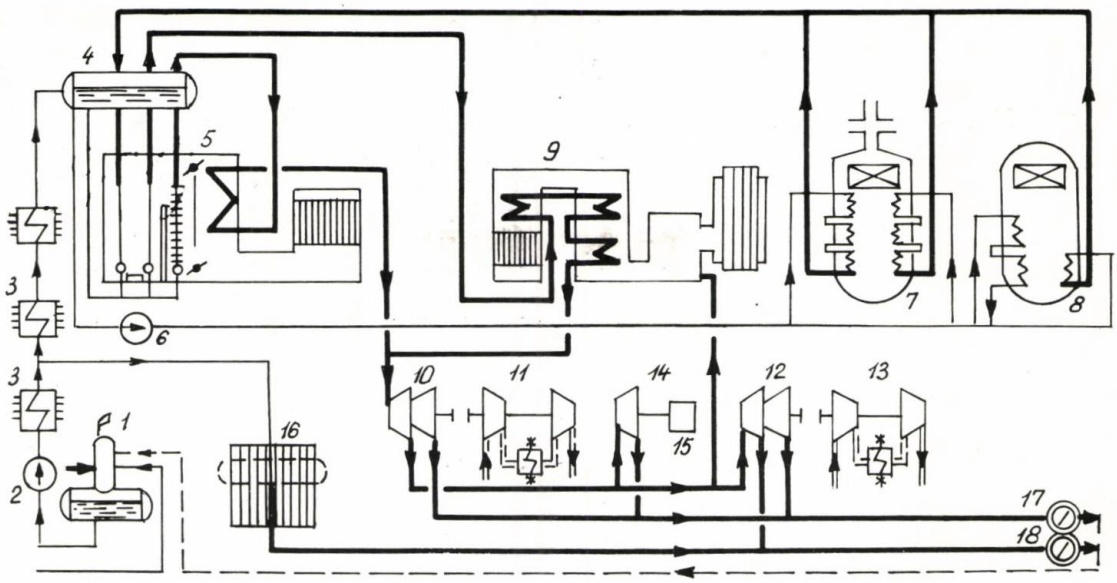


Fig. 2:

——— apă alimentare cazane; — — — condens pur; ═══ abur; ═══ gaz metan; ═══ aer de proces; ▒▒▒ gaze calde; —×—×— apă de răcire.

1 — degazor termic; *2* — pompe alimentare; *3* — preîncălzitoare de apă; *4* — tambur separator; *5* — cazan de abur auxiliar; *6* — pompe de recirculație; *7* — cazan de abur recuperator după reformerul secundar; *8* — cazan de abur după convertorul de înaltă temperatură; *9* — reformerul primar (supraîncălzitor de abur); *10* — turbină de abur; *11* — compresor aer proces; *12* — turbină de abur; *13* — compresor de gaz metan; *14* — diferite turbine cu abur; *15* — diferite pompe și ventilatoare; *16* — cazan de abur recuperator după coloana de sinteză; *17* — reboilerul de spălare gaze; *18* — fabrica de uree și azotat de amoniu.

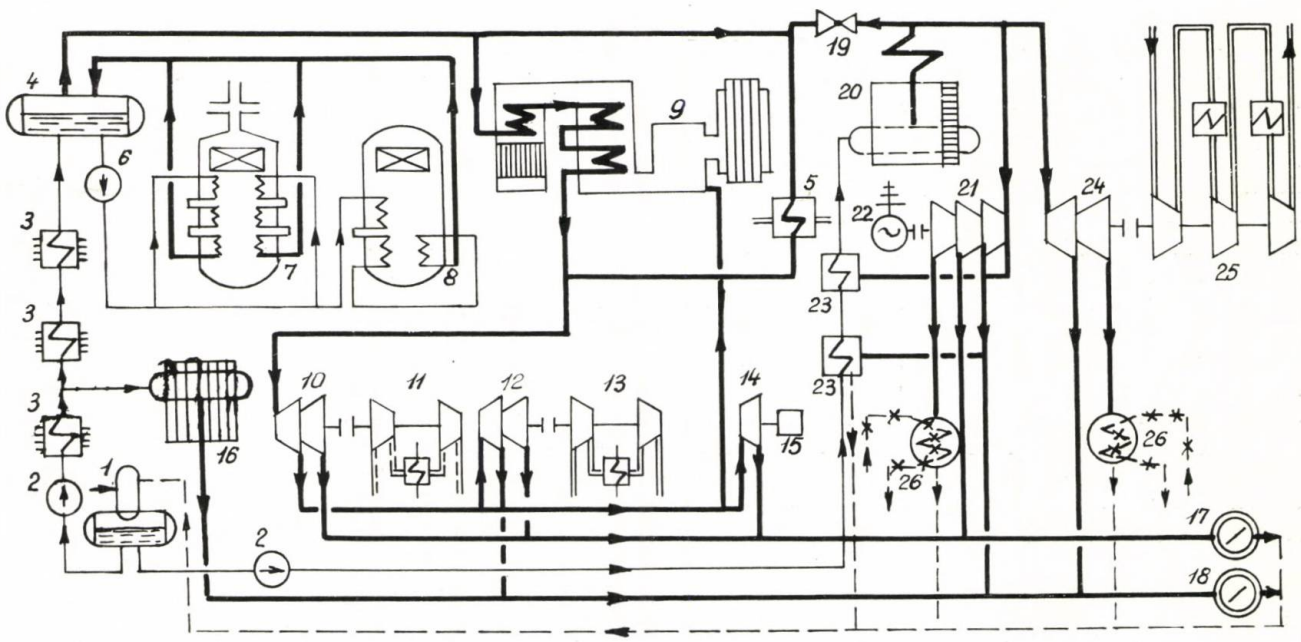


Fig. 3:

——— apă alimentare cazane; — — — condens pur; ═══ abur; ═══ gaz metan; ═══ aer de proces; ▒▒▒ gaze calde; —×—×— apă de răcire.

1 — degazor termic; *2* — pompe alimentare; *3* — preîncălzitor de apă; *4* — tambur separator; *5* — supraîncălzitor de abur auxiliar; *6* — pompe de recirculație; *7* — cazan de abur recuperator după reformerul secundar; *8* — cazan de abur recuperator după convertorul de înaltă presiune; *9* — reformerul primar (supraîncălzitor de abur); *10* — turbină de abur; *11* — compresor aer proces; *12* — turbină de abur; *13* — compresor gaz metan; *14* — diferite turbine cu abur; *15* — diferite pompe și ventilatoare; *16* — cazan de abur recuperator după coloana de sinteză; *17* — reboilerul de la spălare gaze; *18* — fabrica de uree și azotat de amoniu; *19* — reductor de presiune pentru abur; *20* — agregate de cazane de abur; *21* — turbină de abur; *22* — generator electric; *23* — preîncălzitor de apă; *24* — turbină cu abur; *25* — compresor centrifugal de gaz sinteză; *26* — condensatoare abur.

Caracteristicile care influențează foarte mult proiectarea instalațiilor de amoniac, respectiv indicatorii tehnico-economici ai acesteia, sînt:

1. O serie de reacții au loc la nivel de temperatură destul de diferite, așa încît eficiența oricărei instalații care se concepe depinde, în mare măsură, de modul în care se reușește să se combine fazele consumatoare de căldură, în instalațiile de la care rezultă căldură reziduală, fără a se pierde în apa de răcire sau în atmosferă în mod inutil această resursă energetică secundară.

2. Din căldura reziduală o parte se recuperează pentru încălzirea fluidelor tehnologice, iar cea mai mare parte a energiei termice reziduale se recupe-

rează sub formă de abur de înaltă presiune, care este folosit în turbinele care acționează diferitele agregate de compresiune și pompare din procesul tehnologic.

3. Din procesul tehnologic al amoniacului nu rezultă totuși suficientă energie termică reziduală, din care, prin recuperare, să se producă întreaga cantitate de abur necesară acționării tuturor agregatelor principale din instalație din care cauză se purcede ca anexă un cazan auxiliar de abur.

În figura 2 este reprezentată schematic o instalație de recuperare cuplată la o fabrică de amoniac, avînd o capacitate de 900—1 000 t NH_3/zi, în care compresiunea gazelor de sinteză se face cu compresoare cu pistoane, cu cilindri opuși, acționate cu motoare electrice.

În figura 3 este reprezentată schema unei alte instalații de recuperare pentru o fabrică de amoniac de aceeași capacitate, dar la care se utilizează compresor de gaz de sinteză de tip centrifugal, acționat cu turbină cu abur.

Performanțele tehnice și eficiența economică a instalației din figura 3 sînt mai bune decît cele ale instalației prezentate în figura 2.

Astfel, principalii indicatori realizați de cele două instalații pentru o tonă de amoniac sînt cei redați în tabela 2.

Tabela 2

Nr. crt.	Indicatori tehnico-economici	Cantități	
		instalația din figura 2	instalația din figura 3
1	Consum de gaz metan, Nm^3	1 070	1 200
2	Consum de energie electrică, kWh	545	0
3	Livrare de energie electrică, kWh	0	110
4	Consum de apă de răcire, m^3	270	400
5	Consum de apă demineralizată pentru cazane, m^3	2,93	2,93
6	Livrare de abur la consumatori externi, t	1,81	2,20

În cursul unui an de exploatare de 330 de zile la capacitate nominală, instalația din figura 3 realizează o economie la costurile de exploatare de 10%, față de instalația din figura 2.

B. Industria acidului sulfuric

Industria acidului sulfuric se caracterizează prin următoarele procese de fabricare, combinate cu tendința de atingere a unei producții de 600—650 t/zi, pe o linie de fabricare în anul 1969:

— folosirea gazelor sulfuroase de la metalurgia neferoasă;

— construirea de unități de îngrășăminte cu fosfor pe bază de pirită;

— construirea în fabricile de fibre sintetice a instalațiilor de acid sulfuric pe bază de sulf elementar.

1. Acidul sulfuric obținut din gazele de la metalurgia neferoasă (în special a cuprului) se realizează prin absorbția în apă a SO_3 rezultat din oxidarea SO_2 cu oxigenul din gaze, în prezența catalizatorului de vanadiu.

Astfel, gazele sulfuroase recuperate de la instalațiile de topire și convertizare se curăță de praf, se spală în niște turnuri speciale, se filtrează electric, umed și se răcesc. Gazele astfel purificate și saturate complet cu apă sînt uscate în alte turnuri, după care se introduc în soba de contact, pentru oxidarea SO_2 în SO_3. SO_3 este apoi absorbit în H_2SO_4.

2. Sursele de materii prime cele mai uzuale pentru producerea acidului sulfuric nu sînt gazele sulfuroase recuperate din instalațiile metalurgice neferoase, ci sulful extras din combustibili (gaze naturale, petrol și cărbune), iar pe locul secund este pirita.

Fabricarea acidului din pirite — cu utilizare, în special, pentru îngrășăminte — are ca primă fază tehnologică prăjirea piritei. În țara noastră această fază se realizează în cuptoare de prăjire în pat fluidizat cu recuperarea căldurii de reacție, în cazane producătoare de abur la parametrii ridicați. Efectul caloric realizat la prăjire este dat de interacțiunea piritei cu oxidul de fier la 675°C:

$$FeS_2 + 16\ Fe_2O_3 = 11\ Fe_3O_4 + 2\ SO_2 - 107\ kcal$$

și oxidarea oxidului feroferic magnetic cu oxigen din aer la 790°C pînă la Fe_2O_3:

$$11\ Fe_3O_4 + 2{,}7\ O_2 = 16{,}5\ Fe_2O_3 + 305{,}25\ kcal.$$

Excesul de căldură al ambelor reacții este de 197,5 kcal/mol FeS_2.

Celelalte faze ale procesului sînt similare cu cele de la punctul 1.

3. Fabricarea acidului sulfuric din sulf elementar este cea mai simplă și comportă investițiile cele mai mici, dar costul materiei prime — sulful — este cel mai mare, și aceasta din cauza rezervelor tot mai mici existente în puține țări de pe glob.

La noi în țară aproximativ 80% din instalațiile tehnologice realizate se bazează pe arderea piritei, în cuptoare cu pat fluidizat, și folosirea căldurii reziduale rezultate pentru obținerea de abur de 40 ata și 450°C. Performanțele de recuperare de căldură reziduală realizate sînt de 1,1 t abur/t acid sulfuric.

În figura 4 este reprezentată schema termotehnologică de principiu, numai pentru faza de prăjire a piritei care interesează din punct de vedere termoenergetic.

Cantitatea de abur produsă în serpentină, care este amplasată în patul fluidizat, este de 50% din producția totală a cazanului.

Particularitățile mai însemnate ale recuperatoarelor din industria acidului sulfuric sînt:

— gradul de coroziune al gazelor (care circulă prin cazanul recuperator) este foarte ridicat;

— conținutul de praf care este antrenat în gazele din cuptor este mare și o mare parte din acest praf (care se depune pe serpentinele cazanului). Pentru asigurarea unei bune funcționări, praful depus trebuie îndepărtat chiar în zona recuperatorului.

Legat de aceste particularități ale cazanelor recuperatoare din industria acidului sulfuric, funcționarea lor trebuie să se facă cu o serie de instalații-

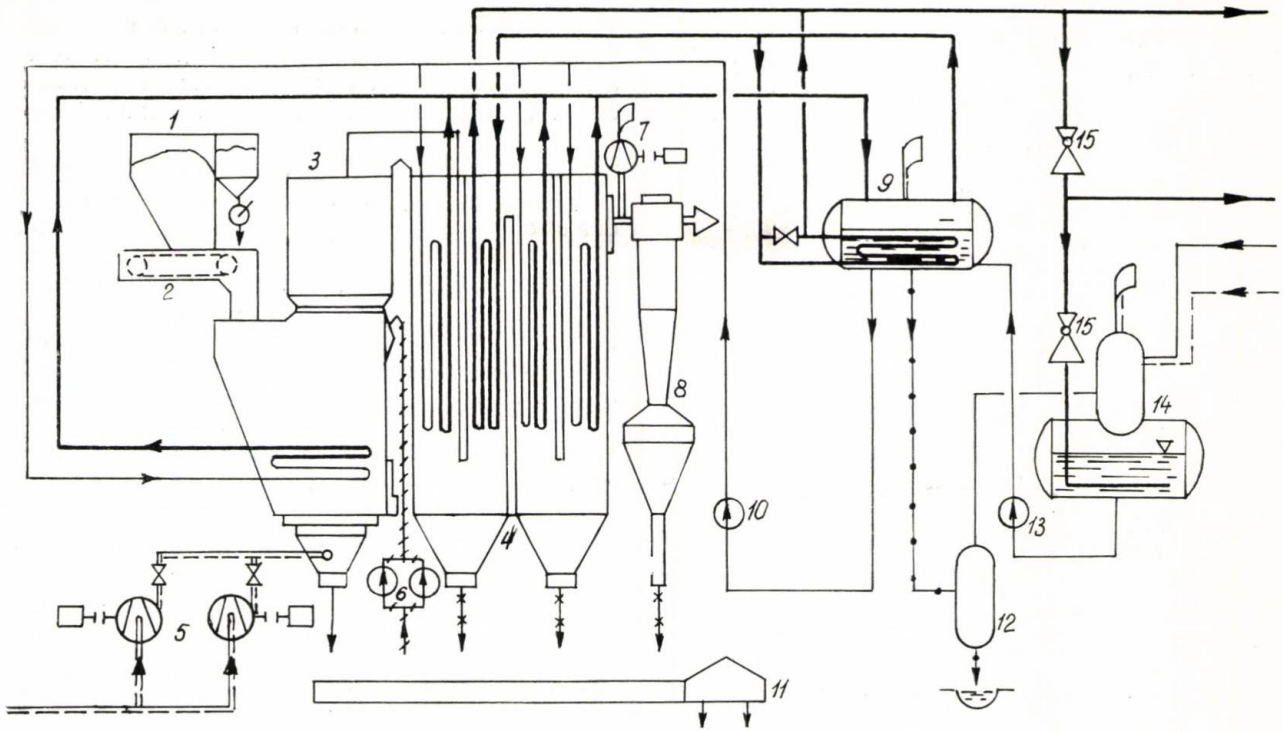


Fig. 4:

—/—/—/— păcură; ═══ aer; —×—×—×— cenuşă; —·—·—·— purje; ——— apă alimentare; — — — — condens; ▬▬▬ abur.

1 — buncăr pentru pirită; *2* — alimentator pirită; *3* — cuptor de prăjire pirită; *4* — cazan de abur recuperator; *5* — suflante de aer; *6* — pompe de combustibil lichid; *7* — exhaustor de gaze pentru pornire; *8* — ciclon separator de cenuşă; *9* — tambur separator; *10* — pompe de recirculaţie; *11* — transportor de cenuşă; *12* — expandor de purje; *13* — pompă de alimentare cu apă; *14* — degazor termic şi rezervor apă; *15* — reductor de presiune abur.

anexe care să asigure o exploatare fără inconveniente şi de lungă durată.

Pentru îndepărtarea cenuşii de pe serpentine, s-au utilizat, cu rezultate bune, vibratoare electrice pentru fiecare pachet de serpentine din recuperator, care funcţionează după un program dinainte stabilit.

Cenuşa scuturată de pe serpentine este colectată la partea inferioară şi evacuată cu o bandă transportoare în exteriorul clădirii, la depozit.

Cazanul recuperator se amplasează în drumul de gaze, în zona de temperatură de la 900 la 350°C.

În contact cu suprafeţele reci, vaporii de apă se condensează şi împreună cu SO_3 dau acid sulfuric. Temperatura punctului de rouă nu se poate măsura exact, dar experimental s-a constatat că aceasta are loc la temperaturi ridicate (dacă sînt depuneri de praf care împiedică transmiterea căldurii de la gaz la apă).

Pentru a corespunde acestei acţiuni deosebit de corosive, pentru ţevile recuperatorului s-au utilizat materiale foarte bune, pe de o parte, iar pe de altă parte s-a ridicat presiunea aburului din cazan, pentru ca temperatura de saturare a aburului să fie cît mai mare.

Aburul recuperat se utilizează fie pentru producerea de energie electrică într-un agregat de turbină cu priză şi condensare, şi astfel fabrica de acid sulfuric devine furnizoare şi de energie electrică, fie combinat, o parte pentru acţionarea suflantelor de aer de la prăjire, iar altă parte pentru producerea de energie electrică. Soluţia care se adoptă depinde de particularităţile amplasamentului fabricii de acid sulfuric, de costul energiei electrice, de existenţa apei de răcire etc.

C. Probleme colaterale instalaţiilor pentru recuperarea căldurii reziduale

Adoptarea de instalaţii de recuperare a căldurilor reziduale rezultate din diferitele instalaţii tehnologice şi care să lucreze la parametri tot mai ridicaţi, în vederea realizării de către fabricaţia respectivă a unor indicatori economici buni, comportă, paralel cu soluţionarea tehnică a recuperării, să se rezolve şi alte instalaţii cu care urmează să coopereze acestea.

Instalaţii auxiliare cu care cooperează instalaţiile pentru recuperarea căldurii şi care condiţionează funcţionarea recuperatoarelor sînt:

1. Instalaţiile pentru prepararea chimică a apei de alimentare a cazanelor recuperatoare, corespunzător parametrilor aburului obţinut.

2. Instalaţii şi utilaje care să consume sau să prelucreze energetic aburul recuperat.

Parametrii aburului care se obţin din recuperatoare sînt determinaţi şi de necesitatea de cooperare cu astfel de instalaţii. Dacă în cadrul tehnologiei respective se poate asigura o autonomie termoenergetică în condiţii de eficienţă economică maximă, această soluţie este cea mai recomandabilă.

3. Cazanele de abur recuperatoare, în cele mai multe cazuri, funcţionează paralel cu alte cazane de abur (de tipul pur energetic). La definitivarea parametrilor de lucru pe recuperatoare, cît şi pentru instalaţiile-anexe ale acestora, ca: instalaţii de alimentare, preîncălzirea şi degazarea termică a apei, turbogeneratoare, instalaţii de răcire, instalaţii de combustibili etc., trebuie adoptate soluţiile cele mai economice, fapt care influenţează considerabil tipul şi caracteristicile recuperatoarelor.

4. De la unele procese tehnologice rezultă și gaze combustibile reziduale, cu o putere calorifică relativ mică. Aceste gaze, dacă nu pot fi utilizate chiar în instalația tehnologică respectivă (drept combustibil pentru încălzirea diferitelor faze ale procesului), trebuie folosite în cazane pur energetice, utilizînd în acest scop instalații de ardere de un tip special.

5. Pornirea și inițierea unor procese tehnologice necesită la început o cantitate minimă de abur.

Asigurarea cu abur în această perioadă se face sau de la cazane energetice auxiliare și care ulterior se mențin în stare caldă sau, cel mai economic, prin prevedere de arzătoare ajutătoare sau de bază la cazanele recuperatoare. Aceste instalații de ardere ajutătoare se utilizează fie numai la pornire, fie în tot timpul funcționării instalației, pentru asigurarea unui regim de producție de abur al cazanelor recuperatoare proporțional cu necesitățile consumului.

6. Consumatorii de căldură care cooperează cu sursele recuperatoare de obicei folosesc aburul la temperatura de saturație și nu supraîncălzit.

Deoarece aburul disponibil adesea este supraîncălzit, se intercalează între agregatele furnizoare de abur — care cel mai frecvent sînt prizele turbinelor — transformatoare de abur.

Această soluție deosebit de economică prezintă avantajul că livrează aburul la parametrii constanți și îl realizează din apă mai puțin tratată și recuperează aproape complet condensatul rezultat din aburul de la recuperatoare.

7. În ultimii ani s-a adoptat acționarea diverselor agregate din tehnologie (compresoare, pompe, ventilatoare) cu turbine, la care se folosește aburul recuperat.

Tipul și caracteristicile turbinelor sînt determinate de sursele de abur și de caracteristicile termice ale acestuia, de natura și de existența consumatorilor de căldură, de posibilitățile de cooperare între surse și consumatori la diferite regimuri de lucru ale fiecărei fabricații, de existența și de calitatea apei de răcire etc.

În linii mari, problema recuperării căldurii reziduale din tehnologiile industriei chimice anorganice nu este nici simplă și nici nu se poate adopta după un anumit model. Pentru fiecare caz în parte, funcție de particularitățile instalațiilor, de posibilitățile de cooperare între diferite fabricații, de existența diferitelor surse energetice (cazane, turbine, instalații de tratare apă, instalații de combustibil), de climă, etc. este necesar un studiu de detaliu pentru definitivarea soluției celei mai economice care trebuie aleasă.

În cuprinsul acestui articol sînt prezentate, în mare, o parte din tipurile de instalații de recuperare și instalații anexe de cooperare, care sînt realizate în țara noastră și care dau rezultate bune în exploatare, obținîndu-se produse cu prețuri de cost la nivelul celor mai bune instalații din lume.

Capacitățile instalațiilor de recuperare și ale instalațiilor auxiliare sînt diferite și proporționale cu capacitățile liniilor de fabricație chimică respective.

De obicei, instalațiile-anexe, ca: centralele electrice, stațiile de tratare chimică și termică a apei de alimentare, stațiile de combustibil pentru cazane, instalațiile hidrotehnice de răcire și altele, sînt dimensionate și pentru alte fabricații din cuprinsul platformei industriale sau chiar al zonei respective.

Cu cît posibilitățile de cooperare sînt mai largi și cu cît capacitatea diferitelor instalații este mai mare cu atît mai economice vor fi și soluțiile adoptate pentru aceste instalații.

CONSILIUL NAȚIONAL AL INGINERILOR ȘI TEHNICIENILOR

SECȚIA DE CHIMIE

Comisia de chimizare a agriculturii

PROGRAM DE ACTIVITATE SEMESTRUL I. 1970

10 februarie 1970 : ALFATOXINE. Conferință
Acad. H. Sluşanschi și Heloiza Filipescu
Institutul de cercetări agronomice — București

7 martie 1970 : REMANENTA UNOR SUBSTANȚE CHIMICE ÎN PRODUSE AGROALIMENTARE
Dezbatere tehnică. București C N I T

4 aprilie 1970 : ÎNGRĂȘĂMINTE CU MICROELEMENTE
Dezbatere tehnică—Iași—Institutul agronomic

25 aprilie 1970 : PROBLEME ACTUALE ÎN INDUSTRIA ÎNGRĂȘĂMINTELOR CU AZOT
Dezbatere tehnică — Făgăraș — Centrala industrială de îngrășăminte chimice

23 mai 1970 : CERCETĂRI PRIVIND ÎNGRĂȘĂMINTELE COMPLEXE
Conferință — București — C N I T
Ing. N. Popovici — IPRAN—Ing. E. Ionescu — ICECHIM

27 iunie 1970 : TENDINȚE MODERNE ÎN PRODUCȚIA ÎNGRĂȘĂMINTELOR CU FOSFOR
Conferință urmată de dezbatere tehnică.
Ing. A. Constantinescu. Ministerul Industriei Chimice—Năvodari.

25 iulie 1970 : IZOTOPII ÎN AGRICULTURĂ
Dezbatere tehnică — Institutul agronomic — CLUJ

G. Deixner

PROBLEME GENERALE ALE CONTROLULUI DE CALITATE ÎN INDUSTRIA CHIMICĂ ŞI ALE PREGĂTIRII CADRELOR PENTRU ACEST DOMENIU*

Una dintre cele mai importante caracteristici ale dezvoltării producţiei moderne este preocuparea permanentă pentru ridicarea calităţii produselor, preocupare impusă atît de perfecţionările continue ale tehnicii mijloacelor de producţie, cît şi de exigenţele crescînde ale beneficiarilor, acordîndu-se totodată toată atenţia şi problemei preţului de cost.

Pentru a face faţă cerinţelor de calitate din ce în ce mai severe, inginerul de producţie, pe lîngă măsurile tehnice, organizatorice şi economice pe care trebuie să le ia, trebuie să recurgă şi la ajutorul chimistului analist. Noile criterii de calitate, în multe cazuri impunînd condiţii de puritate foarte riguroase, îl obligă pe chimistul analist la găsirea unor metode de control corespunzătoare, reproductibile şi adaptabile pentru determinarea fie a impurităţilor, fie a altor stări şi parametri.

Pentru a satisface cererile fabricaţiei, chimistul analist trebuie să asigure prin metodele de determinare şi control propuse: precizia, exactitatea, sensibilitatea şi operativitatea, în scopul optimizării numărului de determinări de control şi în scopul furnizării în mod foarte rapid a rezultatelor necesare conducerii proceselor de producţie.

Beneficiarul acestor lucrări şi cercetări, de multe ori foarte laborioase, este controlul de calitate, a cărui necesitate într-un proces de producţie este de necontestat. Controlului de calitate i se atribuie o deosebită atenţie pe parcursul întregului proces de producţie, dată fiind creşterea exigenţelor faţă de puritatea materiilor prime şi de caracteristicile calitative ale produsului finit. Este cunoscut rolul decisiv al acestora în competitivitatea pe piaţă mondială şi internă. Nu se poate asigura calitatea unei producţii fără un control calificat, iar în industria chimică controlul de calitate se bazează, în primul rînd, pe controlul analitic, pe metodele moderne de analiză chimice şi fizice.

Secolului al XX-lea îi este caracteristică dezvoltarea unor metode de control al calităţii corespunzătoare exigenţelor foarte severe, care, faţă de cerinţele din trecut, au crescut mult. Astfel, sînt necesare metode a căror sensibilitate asigură dozarea tuturor elementelor dintr-un amestec oarecare în concentraţii de ppm sau chiar în concentraţii ppb.

O altă caracteristică a acestor noi metode o constituie rapiditatea obţinerii rezultatelor. Astfel, în procesele siderurgice, analizele privind compoziţia oţelului pot fi executate chiar în timpul procesului de topire, ceea ce permite intervenţia conducătorului procesului în mod operativ, în vederea asigurării în totalitate a condiţiilor de calitate impuse produsului finit.

Este de menţionat tendinţa tot mai accentuată pe plan mondial de a se dispune de metode de control al calităţii continue, care permit urmărirea produsului pe flux. Ca urmare a introducerii calculatoarelor electronice, este posibilă trecerea semnalelor obţinute de la analizoarele locale în memoria calculatoarelor, putîndu-se astfel asigura optimizarea proceselor de producţie.

O dată cu sporirea exigenţelor tehnice se poate constata o evoluţie rapidă a însăşi noţiunii de control al calităţii. Dacă, în trecut, pentru stabilirea compoziţiei materialelor a predominat analiza cantitativă, în prezent şi în viitor cercetarea la nivel superior a calităţii presupune investigarea structurii moleculare a compuşilor care se formează în procesul de producţie.

În concepţia modernă, controlul calităţii are rolul de a acţiona şi a interveni atît preventiv, cît şi operativ pentru a asigura calitatea produsului finit. Cu alte cuvinte, controlului de calitate i se atribuie un rol creator şi colaborator al procesului de producţie, de a preveni orice defecţiune a producţiei şi de a elimina posibilitatea apariţiei produselor de calitate inferioară.

Controlul analitic, acest mijloc de lucru primordial al controlului de calitate în industria chimică, pentru a-şi îndeplini din plin acest rol, nu se poate şi nu trebuie să se mărginească la definirea ulterioară a calităţii, ci trebuie să contribuie la obţinerea unui produs de calitate corespunzătoare, supraveghind fabricaţia în cursul diferitelor sale faze tehnologice. Pe produsul finit urmează a se efectua numai un minim de încercări pentru care se prelevează o probă cît se poate de reprezentativă, şi aceasta nu pentru a interveni pentru modificarea calităţii, cît pentru relaţiile obişnuite producător-consumator. Pentru ca această colaborare producţie-laborator de control să fie cît mai eficace, este absolut necesar ca rezultatele să fie transmise foarte rapid.

Evoluţia şi dezvoltarea metodelor fizice de analiză începînd cu a doua jumătate a secolului al XX-lea, au contribuit mult la rezolvarea variatelor probleme ridicate în acest domeniu de activitate.

Un avantaj deosebit al metodelor fizice, apărute pentru satisfacerea cererilor arătate, este faptul că rezultatul poate apărea şi poate fi înregistrat într-un document care poate fi consultat oricînd pentru verificare şi, în anumite cazuri, determinările pot fi

* Lucrare prezentată la Conferinţa republicană de chimie analitică. Constanţa, septembrie 1969.

repetate, deoarece — în general — metodele nu sînt distructive. De remarcat şi faptul că se pot supune încercărilor cantităţi de materiale foarte mici, ceea ce la produse de mare valoare nu este de neglijat. Metodele fizice de analiză, asigurînd, pe lîngă precizii şi reproductibilităţi foarte avantajoase, şi viteze mari de lucru, s-au putut impune foarte repede în tehnica de laborator, prezentînd şi avantaje economice. Evoluţia în timp a ponderii metodelor fizice de analiză la un laborator de control din industria siderurgică este foarte concludentă:

	1962	1963	1964	1965	1966
Numărul total al determinărilor	76 000	69 000	75 000	74 000	75 000
Numărul determinărilor fizice	21 750	24 000	26 000	35 600	43 000
%	28,5	34,8	34,7	48,1	57,3

Totuşi, nu poate fi vorba de dispariţia metodelor clasice, chimice, deoarece ele rămîn necesare ca metode de verificare şi în mod deosebit pentru etalonarea aparatelor bazate pe metode fizice. Pentru moment, metode standardizate prin normativele cu circulaţie internaţională sînt numai cele chimice.

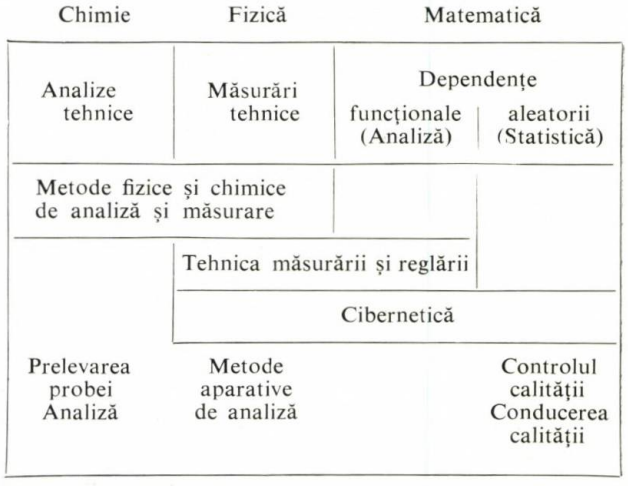
O dată cu creşterea complexităţii proceselor chimice şi a pretenţiilor privind atît economicitatea fabricaţiei, cît şi limitele de impurităţi în produsul finit, cresc şi solicitările privind conducerea şi supravegherea proceselor de fabricaţie. Din această cauză, metodele chimice analitice trebuie din ce în ce mai mult adaptate la exigenţele factorilor de conducere a proceselor de producţie. Cu cît se va tinde mai mult către automatizarea parţială sau totală a proceselor de producţie, cu atît vor fi mai pretenţioase condiţiile privind fidelitatea şi justeţea informaţiilor analitice, care constituie baza automatizării în industria chimică.

O conducere modernă a proceselor de producţie are ca scop, îndeosebi, obţinerea unor produse noi, creşterea productivităţii muncii şi a capacităţii de producţie şi mărirea exigenţei referitoare la calitate în ceea ce priveşte puritatea şi omogenitatea produsului. Din ansamblul factorilor care contribuie la realizarea premiselor necesare acestei conduceri, chimiei analitice îi revin sarcinile cunoscute: analize mai multe, dacă se poate continue, mai rapide, mai precise chiar la conţinuturi mai reduse şi, înainte de toate, mai ieftine.

Factorii enumeraţi se completează de tendinţa spre o mecanizare progresivă a proceselor de producţie, avînd ca scop final automatizarea.

Dacă se analizează relaţiile care există între operaţiile de efectuare a unei analize, şi anume: prelevarea probei → analiza → interpretarea şi valorificarea rezultatelor în scopul controlului de calitate, se observă, în efectuarea determinărilor prin metodele fizice de analiză, o înlănţuire a cunoştinţelor de chimie, fizică şi matematică, care pot da o imagine despre bazele metodice ale automatizării.

Chimia îşi are rolul în alegerea mecanismelor de reacţie atît pentru pregătirea probei, cît şi pentru pregătirea determinării.



Fizica îşi aduce contribuţia la determinarea propriu-zisă, avînd în vedere multitudinea semnalelor de recepţionat.

Matematica funcţională şi statistica îşi găsesc aplicabilitate la combinarea şi înşirarea valorilor măsurilor şi duce prin aplicarea fizicii şi a tehnicii de măsurare şi reglare la cibernetică, şi ca ultimă verigă furnizează rezultatul analizei.

Analizînd mersul operaţiilor se constată că atît prelevarea probelor, cît şi efectuarea analizelor pot fi subordonate unor nesiguranţe inevitabile. Din motive tehnice şi economice este necesar de a se menţine aceste nesiguranţe între anumite limite. Din practică se cunoaşte că aceste nesiguranţe ale metodelor de analiză tot mai perfecţionate sînt mai mici decît cele ale prelevării probei, ceea ce înseamnă că se depune un efort prea mare pentru analiză sau unul prea mic pentru prelevare.

Aceste observaţii sînt valabile şi pentru rezultatele analizelor. Dacă pentru un scop oarecare sînt suficiente rezultate analitice cu o precizie de 0,1 %, atunci nu are rost aplicarea unor metode ale căror rezultate au o precizie de 0,001 %. În asemenea situaţii, desigur, există tendinţa de a aplica o metodă mai precisă, dar mai costisitoare. Deci, nu este raţional a se efectua analize mai precise decît prelevările sau de a face determinări mai precise decît sînt necesare controlului fabricaţiei. Prin urmare, sînt necesare şi metode mai puţin precise, care asigură rezultate în mod simplu şi rapid în concordanţă cu condiţiile impuse de conducerea procesului de producţie, şi cele de mare precizie să fie folosite numai acolo unde este neapărată nevoie.

Cercetînd metodele de analize folosite în controlul fabricaţiei, se observă grupe întregi de asemenea metode care nu se încadrează într-un proces de producţie automatizat. Astfel ar fi, de exemplu, metodele de determinare gravimetrice, precedate de diverse operaţii de separare şi precipitare. Pe de altă parte, există o multitudine de metode aparative a căror funcţionalitate se pretează la automatizare, cum ar fi metodele al căror punct final este indicat electric, dintre care — indicînd numai unele — grupa metodelor electrometrice, la care punctul final se indică potenţiometric, voltametric, amperometric etc.

La o studiere mai amănunţită a diverselor metode de analiză ar putea să fie luată în considerare o nouă

categorisire a metodelor de analiză în „pretabile la automatizare" și „nepretabile la automatizare", delimitarea exactă a acestor categorii fiind discutabilă.

Multe din metodele categorisite ca „pretabile la automatizare" prezintă acest caracter numai în faza finală; fazelor anterioare, cum ar fi prelevarea și pregătirea probelor, le lipsește această caracteristică de „pretabil la automatizare".

În acest context, analiza nu mai poate fi considerată un tot legat numai de laborator, deoarece, pentru a face față cerințelor controlului și conducerii procesului de producție,ea se va apropia tot mai mult de instalațiile de fabricație.

O altă caracteristică a tendinței moderne este faptul că, o dată cu utilizarea metodelor moderne de conducere și de analiză, crește în mod foarte intens volumul rezultatelor de analiză și de măsurări. Se vorbește deja despre o „tiranie a cifrelor", din cauza imensității de rezultate care zac în „cimitire de cifre".

Aceste cifre servesc unei informări directe, în sensul ca, pe baza datelor prezentate, să fie luate măsuri operative, necesare conducerii procesului de producție. În mod obișnuit acest lucru nu ar fi necesar, dar se face pentru a se putea efectua la momentul oportun anumite comparații.

Din acest motiv rezultă clar că, pe viitor, atît pentru producție, cît și pentru laborator, devin din ce în ce mai necesare cunoașterea și aplicarea rațională a metodologiei statistice. Pentru o conducere modernă a proceselor, aplicarea metodelor statistice este de neînlăturat.

Volumul mare de date necesită o prelucrare statistică, și elementele analizei statistice formează infrastructura metodelor matematice ale cercetării operaționale.

Astfel, rezultă că pretențiile formulate față de chimia analitică în controlul și conducerea proceselor de producție devin din ce în ce mai pregnante, dar și mai diferențiate. Rezolvarea lor nu poate fi făcută decît în colaborare cu producția. Deviza „trebuie să facem pentru producție" va putea fi variată de acum și în „trebuie să facem pentru analitică". Asigurarea unei dotări corespunzătoare a laboratoarelor de analiză, a pregătirii analiștilor de înaltă calificare și a specialiștilor în controlul de calitate va contribui mult la succesul preocupării pentru o calitate mai bună, pentru un control mai bun și o conducere mai bună a proceselor de producție.

★

În toate țările, în prezent, problemei calității i se acordă o atenție deosebită, aceasta reieșind și din faptul că, în majoritatea întreprinderilor, serviciul de control al calității producției, indiferent de forma organizatorică pe care o îmbracă, depinde direct de conducerea întreprinderii. Numeroase organizații naționale și internaționale elaborează metode raționale de perfecționare a proceselor de producție și de organizare a controlului calității pe baze științifice. Pentru continua îmbunătățire a acestei activități, în ultimii ani au fost elaborate de aceste organizații o serie de măsuri și metode privind organizarea și funcționarea organelor de control al calității, precum și procedeele practice de efectuare a controlului.

La noi în țară, legislația privind controlul de calitate datează din 1955, fiind îmbunătățită în anul 1967, o dată cu înființarea Inspectoratului general de stat pentru controlul calității produselor de export.

În industria chimică din Republica Socialistă România există organizate în toate unitățile de producție servicii de control tehnic al calității, dotate în mod corespunzător cu personal, aparatură și documentație tehnică de control. Modul de organizare și de funcționare a acestor servicii este reglementat de instrucțiuni precise.

Personalul operativ al acestor servicii dispune de pregătirea profesională corespunzătoare cu sarcinile ce îi revin. Personalul inferior — laboranții și probagii — se pregătesc în școli profesionale pentru laboranți și operatori chimiști. Tehnicienii de grad mediu sînt fie absolvenți ai cursurilor postliceale, fie ai liceelor tehnice sau ai școlilor de maiștri. Cu inginerii chimiști, chimiștii și fizicienii se acoperă locurile de muncă de înaltă calificare.

În principiu există două surse din care pot fi recrutați oameni pentru activitatea în domeniul controlului de calitate. Acestea sînt fie din interiorul întreprinderii, oameni care să cunoască tehnologia de specialitate și salariații, dar care s-ar putea să nu fie familiarizați cu metodele moderne de control al calității, fie din afara întreprinderii, oameni care să cunoască operațiile de control al calității, însă care trebuie să se familiarizeze cu tehnologia de fabricație, cu salariații uzinei și cu documentația tehnică.

Din aceste două variante, cu toate că depinde foarte mult de om, se preferă salariatul din întreprindere, care poate învăța metodele controlului calității mult mai repede și mai ușor decît ar putea cineva din afară să-și însușească tehnologia de fabricație și să-și cîștige încrederea personalului întreprinderii.

Hotărîtoare în asigurarea cadrelor necesare controlului proceselor de producție și al calității produselor sînt pregătirea lor de bază și permanenta preocupare pentru ridicarea calificării lor, ținerea lor la curent cu metodele și sistemele moderne de control.

În general, pregătirea de bază a cadrelor de specialitate din serviciile de control de calitate nu diferă de aceea a cadrelor din celelalte compartimente tehnologice, cu toate că în exercitarea atribuțiilor au nevoie de o serie de cunoștințe tehnice fie mai aprofundate față de nivelul general, fie cu totul speciale.

Astfel, nu întotdeauna sînt familiarizați cu aparatura de măsură și control (principiile, modul de funcționare, domeniile de aplicabilitate), cu legislația privind domeniul de activitate, cu baza teoretică a principiilor de calitate, a procedeelor de control, cu metodele statisticii matematice.

Varietatea de aparatură cu care sînt dotate noile unități industriale, pentru cunoșterea cărora chimiștii analiști la facultate nu au avut posibilitate, este numai unul din factorii care îi obligă pe cei repartizați la serviciul de C.T.C. la lărgirea profilului profesional pentru a se putea afirma.

Înlocuirea treptată a metodelor chimice de analiză așa-zise manuale solicită chimiștilor analiști completarea cunoștințelor de chimie cu cele de fizică, și

din ce în ce mai mult asigurarea unei baze solide de matematică.

Cunoașterea științelor și a domeniilor înrudite devine imperios necesară; cu analitica clasică nu se vor mai putea satisface cerințele din ce în ce mai exigente.

În anii viitori, simplul control al „stării chimice" a materiei nu va mai fi suficient și vor fi necesare cunoștințe privind „fizica solidelor", pentru care se vor necesita baze matematice bine fundamentate.

Într-un articol intitulat „Studierea problemelor calității trebuie începută de timpuriu", apărut în revista americană „Quality Progress", nr. 10, 1968, se tratează problema pregătirii cadrelor pentru controlul de calitate și se propune ca începerea acestei pregătiri să fie făcută în învățământul preșcolar și continuînd eșalonat să se încheie cu doctoratul în științe pentru controlul calității.

În multe țări se practică perfecționarea cadrelor superioare privind disciplinele legate de controlul de calitate, prin învățământul postuniversitar, prin cicluri de conferințe, cu și fără acordarea unui act de atestare a specialității noi cîștigate.

A XIII-a Conferință a Organizației europene pentru controlul calității, ținută în august 1969 la Praga, s-a ocupat în mod amănunțit de problema pregătirii cadrelor pentru activitatea de control a calității. S-a ajuns la concluzia că această pregătire indiferent de modul de organizare — trebuie să împărtășească participanților, avînd la bază o pregătire superioară, următoarele noțiuni: principiile calității și bazele ei teoretice fundamentale; studiul metodelor statistice și aplicarea lor la controlul de calitate; studiul metodelor nestatistice; noțiuni de fiabilitate; studiul metodelor de măsură și încercări (metrologie generală); tehnici speciale de verificare, specifice diverselor ramuri industriale; aspecte economico-financiare legate de calitate.

Aceste obiecte ar putea sta la baza unui studiu privind posibilitățile organizării unor cursuri postuniversitare în specialitatea controlului de calitate de durată medie de către Ministerul Învățământului.

Este necesar ca ministerele și organele centrale, cunoscînd condițiile și cerințele specifice generale și locale, să organizeze — în colaborare cu institutele de specialitate — acele cursuri și forme de inițiere care se dovedesc necesare pentru satisfacerea cerințelor concrete ale producției, în vederea pregătirii cadrelor pentru sectorul de activitate atît de important al controlului de calitate.

În concluzie, se consideră că vasta dezvoltare a industriei, în general, și a industriei chimice, în special, nu va putea fi asigurată fără o dezvoltare corespunzătoare a sistemelor moderne de control al calității și a chimiei analitice, care se caracterizează în epoca noastră prin precizie și rapiditate și strîns legată de procesele de fabricație aproape în totalitatea lor continue și în mare parte automatizate.

Este de neconceput organizarea unui proces de producție la nivelul cantitativ și calitativ cerut de condițiile economice actuale, fără cunoașterea curentă și precisă a condițiilor de calitate a materiilor prime, a produselor intermediare și a produselor finite. De asemenea, nu se poate concepe satisfacerea cerințelor în această direcție a industriei moderne fără folosirea metodelor fizice de analiză, singurele în stare să asigure rapiditatea, precizia și continuitatea analizelor.

Bibliografie

1. Muratori, E. și Durand, R. Evolution du contrôle analytique face aux mutations industrielles. În: L'Ind. chim., mai 1967.
2. Sahini, V. Calitatea — noțiune variabilă. În: Scînteia, iulie 1969.
3. Laviotte, M. La qualité dans les fabrications. În: Travail et methodes, nr. 3, 1967.
4. Streit, Fr. În: Paper Trade Journal, aug. 1967.
5. Kienitz, H. și Kaiser, R. Automation und Analytik in der chemischen Industrie. În: Z. Anal. Chem. 1966, p. 222.
6. Zettler, H. Welche Anforderung stellt eine moderne Produktionssteuerung an die Analytik. În: Erzmetall, **22**, 1969.
7. Voetter, H. și Huyten, F. Beitrag der analytischen Chemie zur industriellen Automation. În: Z. Anal. Chem. **245**, 1969.
8. Malissa, H. Automation in der analytischen Chemie und mit der analytischen Chemie. În: Z. Anal. Chem. **222**, 1966.

INSTITUTUL POLITEHNIC-BUCUREȘTI

Centrul de cercetări pentru tehnologia chimică organică de bază și inhibitori de coroziune

„CEBIN"

București Calea Victoriei nr. 149

Telefon 14.10.92

acordă consultații gratuite privind aplicarea *inhibitorilor de coroziune*

Gr. Popa și I. Paralescu

ACIDUL MOLIBDOGERMANIC ȘI COLORANȚII ORGANICI BAZICI

II. DETERMINAREA SPECTROFOTOMETRICĂ A GERMANIULUI CU ASTRAZON ROZ FG

Acidul molibdogermanic, $H_4[Ge(Mo_3O_{10})_4]$, se formează prin simpla adăugare de molibdat de amoniu într-o soluție slab acidă de Ge (IV). În cele mai multe indicații existente în literatura de specialitate, pentru formarea acidului molibdogermanic se recomandă un interval de *p*H cuprins între limitele 0,9 și 3,4 însă o dată format s-a constatat că nu se mai descompune nici chiar în H_2SO_4 3,3 N. Pe de altă parte, se reține că acidul 12-molibdogermanic trece o dată cu ridicarea *p*H-ului în acidul limolibdogermanic, care este stabil între limitele de *p*H: 3,5 și 4,2. Ridicîndu-se *p*H-ul peste valoarea 4,2 și această combinație începe să se descompună în germaniat și molibdat, proces care după cei mai mulți cercetători s-ar încheia la *p*H = 5,4.

În analiza chimică calitativă sau cantitativă acest acid s-a valorificat pe următoarele căi:

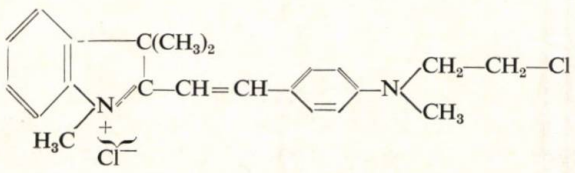
1. *Ca acid liber.* Soluțiile acidului molibdogermanic sînt colorate în galben-intens și stau la baza unor procedee de identificare, de separare sau de determinare spectrofotometrică a germaniului, ce definesc așa-zisa „metodă a galbenului de molibden" [1—22]. Tot ca acid liber a făcut obiectul unor studii polarografice [23].

2. *Prin reducere.* Mai sensibile sînt procedeele de identificare sau de determinare spectrofotometrică a germaniului, bazate pe reducerea acidului molibdogermanic fie cu reducători anorganici, fie cu reducători organici — la compuși albaștri, ce definesc „metoda albastrului de molibden" [2, 16, 18 bis, 24—43].

3. *Prin precipitare.* Acidul molibdogermanic precipită din soluție acidă cu ajutorul multor baze organice, compuși greu solubili ce stau la baza unor procedee de identificare sau de determinare gravimetrică, volumetrică sau polarografică a germaniului [1,24, 44—61].

Într-o lucrare recentă [62] s-a realizat o serie de studii spectrofotometrice bazate pe interacțiunea acidului molibdogermanic cu patru coloranți xantenici.

În lucrarea de față se studiază interacțiunea acidului molibdogermanic cu astrazon roz FG, $C_{22}H_{26}N_2Cl_2$, ce se propune drept reactiv pentru determinarea spectrofotometrică a Ge(IV):



Partea experimentală

Ca reactivi s-au utilizat:

— o soluție de GeO_2, p.a., Serva, cu un conținut de 22 μg Ge/ml; o soluție de astrazon roz FG, Bayer, 0,5% în apă; o soluție de molibdat de amoniu, Merck, 0,5% în H_2SO_4 0,5 N; o soluție de gelatină 1% (proaspăt preparată); acid clorhidric concentrat p.a., U. C. Belge.

Măsurările extincției s-au efectuat la un spectrofotometru V.S.U.-1, Zeiss, Jena și la un spectrofotometru Beckmann.

Prin interacțiunea acidului molibdogermanic cu astrazon roz FG rezultă un compus roșu-violet foarte greu solubil atît în apă, cît și în solvenți organici obișnuiți, ca: tetraclorură de carbon, cloroform, eter etilic, alcool amilic, benzen, metiletilcetonă, dioxan, butanol etc.

În vederea stabilirii condițiilor optime de lucru s-a studiat influența *p*H-ului asupra acestui compus și s-a observat că este destul de stabil chiar în medii de HCl: 1,5—2 N, pe cînd compusul rezultat din interacțiunea molibdatului de amoniu cu acest reactiv — la această aciditate — este complet solubil, chiar dacă în sistem sînt conținute cantități de 1 000 μg Mo/ml.

Marea insolubilitate a compusului acidului molibdogermanic cu astrazon roz FG a permis ca pentru concentrații destul de mici din astfel de compuși să se poată realiza în prezență de gelatină sisteme coloidale clare, ce au făcut obiectul acestor studii spectrofotometrice.

În figura 1 se redau spectrele de absorbție a astrazon roz FG 2.10^{-4} M (curba *a*) și a compusului acidului molibdogermanic cu astrazon roz FG (curba *b*), realizate la un spectrofotometru Beckmann. Din studierea acestui grafic rezultă că în condițiile optime de lucru maximal de absorbție al compusului este la 520 mμ, iar maximul de absorbție al reactivului este de 375 mμ.

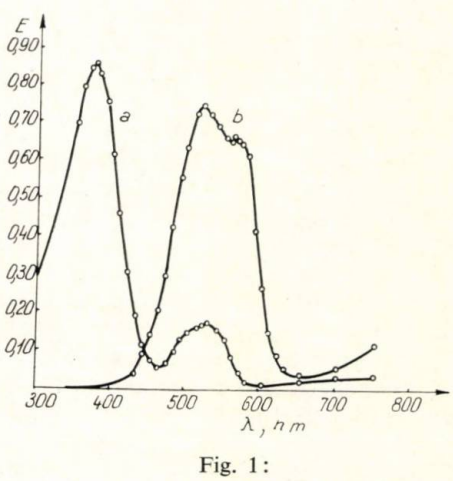


Fig. 1:
1 — curba de absorbție a astrazon roz FG $2 \cdot 10^{-4}$ M; *b* — curba de absorbție a compusului acidului molibdogermanic cu astrazon roz FG.

Modul de lucru

În baloane cotate de 50 ml se iau volume diferite dintr-o soluție de GeO_2 de titru cunoscut (22 μg Ge/ml), se tratează fiecare cu cîte 1 ml soluție de molibdat de amoniu 0,5% în H_2SO_4 0,5 N și se agită de cîteva ori. Se adaugă 2,5 ml soluție de gelatină 1% (proaspăt preparată) și după agitare rezultă un sistem heterogen peste care se adaugă 8 ml soluție de astrazon roz FG 0,5% în apă și 7 ml HCl concentrat p.a. Toate probele se aduc la semn cu apă distilată, se agită și se lasă să stea timp de 15 min. Se măsoară extincția pentru fiecare soluție colorată la 520 mμ și în cuve de 1 cm, față de o probă-martor [în care s-au adăugat toți componenții menționați în afară de Ge (IV)]. Datele experimentale obținute sînt prezentate în figura 2, curba *a*, și dovedesc că legea Lambert-Beer se verifică între 0,05 și 0,88 μg Ge/ml.

Coeficientul molar de extincție calculat are valoarea $\varepsilon = 75\,504$.

Din cele arătate rezultă că determinările efectuate se bazează pe realizarea de sisteme colorate, stabilizate cu gelatină, ce conțin cantități egale de molibdat atît în probe, cît și în martor și care duc la diferențe de culoare posibile de colorimetrat. Ordinea de adăugare a reactivilor este: soluție de Ge (IV) + soluție de molibdat de amoniu (cînd se formează acidul molibdogermanic) + soluție de gelatină + soluție de astrazon roz FG + un anumit volum de HCl concentrat. Dacă se schimbă ordinea adăugării reactivilor, introducîndu-se Ge (IV) ca ultim component, nu se mai observă diferențe de culoare între probe și martor.

Din aceste experiențe se deduce, pe de o parte, necesitatea asigurării condițiilor optime de formare și de stabilitate a acidului molibdogermanic, iar pe de altă parte neechivalența Ge (IV) cu Mo (VI) în sistemele colorate studiate.

În mod practic, pentru formarea acidului molibdogermanic este necesar un anumit exces de molibdat, pe care majoritatea cercetătorilor îl consideră de cîteva sute de ori mai mare, însă S h a k o v a și D o r o k o v a [13] îl apreciază ca necesar numai de peste 24 de ori.

În vederea înlăturării excesului de molibdat de amoniu, precum și a interferențelor altor ioni —, dar nu și a celorlalți heteropoliacizi — în pîlnii de separare de 100 ml se creează condițiile formării acidului molibdogermanic și apoi a extragerii lui din mediu de H_2SO_4 0,1—0,45 N cu amestecul de solvenți: 1 parte *n*-butanol + 3 părți eter etilic (v/v). În acest amestec molibdatul de amoniu nu se extrage, rămînînd aproape complet în faza apoasă (în condițiile noastre de lucru nu a depășit volumul de 7,5 ml), iar acidul molibdogermanic trece complet în faza organică. Procesul de dublă extracție realizat cu 10 și respectiv 5 ml amestec *n*-butanol eter etilic (1/3) se bazează pe agitarea (30s), clarificarea și separarea straturilor, apoi fazele organice obținute se supun unui proces de reextracție cu apă, cînd acidul molibdogermanic este din nou readus în faza apoasă. S-a constatat că *p*H-ul acestui volum limitat de fază apoasă, obținut dintr-o dublă reextracție (4 + 2 ml apă distilată), variază între limitele 2,5 și 2,8. Măsurările respective s-au efectuat cu ajutorul unui *p*H-metru MV—11. Trebuie menționat și faptul că

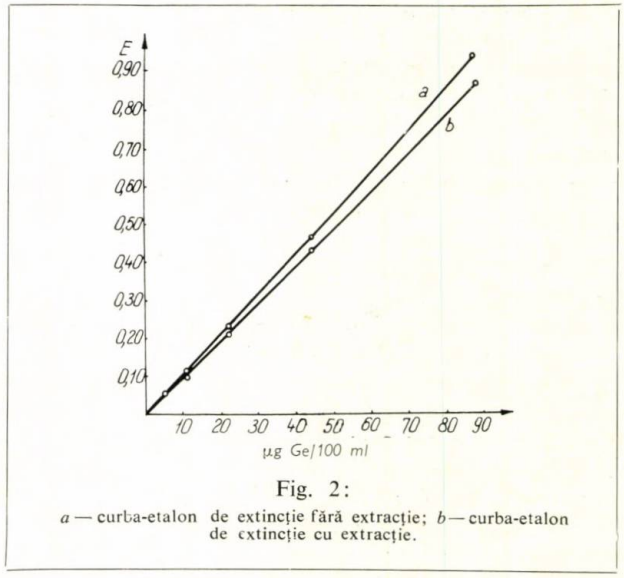


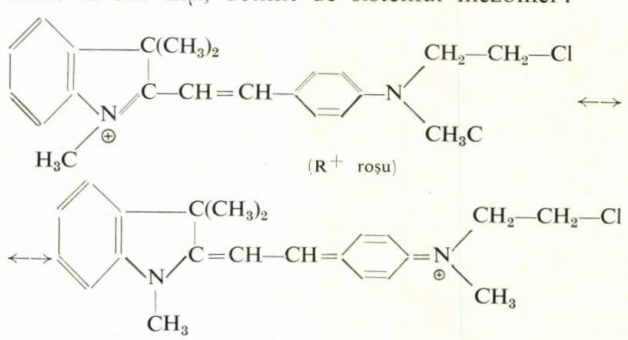
Fig. 2:
a — curba-etalon de extincție fără extracție; *b* — curba-etalon de extincție cu extracție.

absența eterului din faza organică face imposibilă reextracția acidului molibdogermanic în faza apoasă.

În continuare, se procedează după modul de lucru arătat, obținîndu-se o curbă-etalon de extincție — cu extracție (fig. 2, curba *b*) aproape identică cu curba *a*, fapt ce dovedește că în condițiile de lucru stabilite nu deranjează excesul de molibdat, iar eficiența procesului de extracție este maximă.

Spectrele de absorbție redate în figura 1 au fost realizate pentru condițiile de aciditate recomandate în modul de lucru. Dintr-o analiză atentă a acestor curbe, se deduce că pentru compusul rezultat din interacțiunea acidului molibdogermanic cu astrazon roz FG există un maxim evident la 520 mμ, iar pentru colorant există un maxim net la 375 mμ, totuși pe ambele curbe se mai observă cîte un domeniu cu maxim slab conturat. Deci, se notează pentru compus un astfel de maxim la 560 mμ, iar pentru colorant la 525 mμ.

Pentru interpretarea acestor date se mai reține că în soluțiile apoase de astrazon roz FG sînt colorate în roșu și au un singur maxim de absorbție bine conturat la 525 mμ, definit de sistemul mezomer:



În decursul acidulării cu HCl concentrat a soluțiilor apoase ale acestui colorant se asistă la schimbarea culorii de la roșu la galben și apariția unei benzi de absorbție caracteristice cu un maxim la 375 mμ. Acest fenomen a fost atribuit procesului de protonizare (la celălalt atom de N sau chiar la cel deja ionizat), ducînd la apariția unui sistem mezomer analog ce în ansamblu definește un radical încărcat cu două sarcini pozitive, care se notează prescurtat RH^{2+} (galben).

În condițiile de lucru stabilite se consideră ca posibilă interacțiunea dintre acidul molibdogermanic și radicalul cationic RH^{2+} (Maximele foarte slab conturate aflate pe cele două curbe de absorbție la 525 mμ și respectiv 565 mμ se atribuie urmelor din forma R^{+} ce mai există în sistemele colorate studiate).

În ceea ce privește mediul de reacție utilizat (1,5—2 N HCl) se precizează că zeci de lucrări din literatura de specialitate și-au propus ca obiect studierea combinațiilor germaniului în mediu clorhidric, însă concluziile multora sînt aproximative sau chiar contradictorii. Se reține doar atît, că la concentrații de HCl 0,1—4M formarea clorocomplecșilor germaniului este infimă (sau neglijabilă) [63], iar Benoit și Clerc [64] precizează că numai la concentrații de HCl mai ridicate de 5,6 M sînt posibile speciile de compuși: $[GeCl_i\ (OH)_j\ (H_2O)_k]^{(i+j-4)}$, însă formarea $[GeCl_6]^{2-}$ nu a fost atinsă, chiar cînd concentrațiile în HCl au fost de peste 12 M.

În vederea stabilirii raportului de combinare a acidului molibdogermanic și astrazon roz FG s-au aplicat metoda variațiilor continue a lui Job [65] și metoda Yoe și Yones [66]. Din figurile 3 și respectiv 4, se deduce că în condițiile modului de lucru enunțat se deosebește raportul: Ge/astrazon roz FG = 1/2.

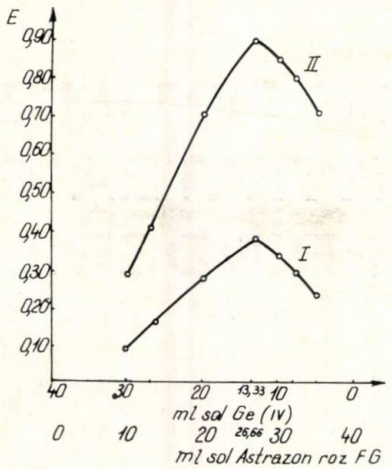


Fig: 3:

I — soluții echimoleculare 2,5·10⁻⁴ M;
II — soluții echimoleculare 5·10⁻⁴ M.

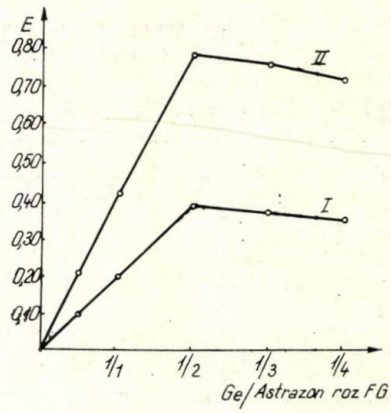


Fig. 4:

I — soluții echimoleculare 2,5·10⁻⁴ M;
II — soluții echimoleculare 5·10⁻⁴ M.

Concluzii

Studiind interacțiunea dintre acidul molibdogermanic și astrazon roz FG s-au stabilit condițiile determinării spectrofotometrice a germaniului cu acest reactiv, precum și compoziția și stabilitatea compusului format.

Bibliografie

1. Grosscup, G. În: J. Am. Chem. Soc., **52**, 1930, p. 5 154.
2. Schwarz, R. și Giese H. În: Ber., **63**, B, 1930, p. 2 428.
3. Alimarin, I. P. și Ivanov, B. N. — Emin. În: Mikrochemie, **21**, 1936, p. 1; J. prikl. himii, **9**, 1936, p. 1 334.
4. Kitson, R. E. și Mellon M. G. În: Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. **16**, 1944, p. 128.
5. Jean, M. În: Chim. Anal. (Paris), **37**, 1955, p. 125.
6. Yuasa, T. În: Rep:. Govt. Chem. Res. Inst. Tokyo, **54**, 1959, p. 109.
7. Kemula, V. și Rosolowski, S. În: Roczniki Chem., **34**, 1960, p. 835.
8. Masayoshi Huseya. În: Bunseki Kagasku, **12**, 1963, p. 555.
9. Shakhova, Z. F, Motorkina, R. K. și Maltseva, N. N. În: J. Anal. Him., **12**, 1957, p. 95.
10. Senisé, P. și colab. În: Mikrochim, Acta, 1956, p. 1 445; 1959, p. 572; Selecta Chim. **16**, 1957, p. 63.
11. Jakubiec, R. și Boltz, D. F. În: Anal. Chem., **41**, 1969, p. 78.
12. Alimarin, I. P., Shakoova, Z. F. și Sudakov, F. P. În: Omagiu Raluca Ripan, 1966, p. 45.
13. Shakhova, Z. F. și Dorokova E. N. În: J. Neorg. Himii, **10**, 1965, p. 2 060.
14. Lebedeeva, L. I. În: J. Neorg. Himii, **12**, 1967, p. 1 287.
15. Chalmers, R. A. și Sinclair, A. G. În: Anal. Chim. Acta, **33**, 1965, p. 384.
16. Duca, Al. și Marcu, Gh. În: Omagiu Raluca Ripan, 1966, p. 235.
17. Wadelin, C. și Mellon M. G. În: Anal. Chem., **25**, 1953, p. 1 668.
18. Shakhova, Z. F. și Motorkina, R. K. În: Metody Analiza Redkikh i Tsvet. Metal. (Moscov: Gosudarst, Univ.) Sbornik, 1956, p. 47.

18 bis. Boulin, R. În: Chim. Anal. (Paris) **51**, 1 969, p. 369.

19. Kiba, T. și Ura, M. În: J. Chem. Soc., Japan, Pure Chem. Sect, **76**, 1955, p. 520.
20. Sugawara, K. și Kanamori, S. În: Bull. Chem. Soc. Japan, **34**, 258 (1961); Z. Anal. Chem. **92**, 1963, p. 335.
21. Paul, J. În: Anal. Chim. Acta, **35**, 1966, p. 200.
22. Chong Hun-Won În: J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect., **85**, 1964, p. 859; Chem. Zbl. **30**, 1966, p. 1 890.
23. Grasshoff, K. și Hahn, H. În: Z. Anal. Chem., **168**, 1959, p 247; **173**, 1960, p. 29 și 198; 180, 1961, p. 18.
24. Geilmann, W. și Brünger, K. În: Bio. Z. **275**, 1935, p. 375.
25. Poluektov, N. S. În: Z. Anorg. Allgem. Chem., **105**, 1936, p. 23; Zavodsk labor. **5**, 1936, p. 27.
26. Erdey, L. și Bodor, A. În: Z. Anal. Chem. **134**, 1951, p. 81.
27. Orliac, M. În: C.R. **221**, 1954, p. 500.
28. Lucena-Conde, F. și Pratt, L. În: Anal. Chim. Acta **16**, 1957, p. 473.
29. Pratt, L. În: Acta Salmat, Ser. Ciencias **2**, 1956, p. 66.
30. Zinzadze, C. În: Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 7, 1935, p. 230.
31. Dekhtrikyan, S. A. În: Izv. Akad. Nauk. Arm. SSR. Geol. i geogr, **10**, 1956, p. 121; Dokl. Akad. Nauk. Arm. SSR 28, 1954 p. 213.
32. Boltz, D. F. și Mellon, M. G. În: Anal. Chem., **19**, 1947, p. 873.
33. Shaw, E. R. și Corwin, J. F. În: Anal. Chem., **30**, 1958, p. 1314
34. Krause, H. H. și Johnson O. H. În: Anal. Chem. **25**, 1953, p. 134.
35. Rosenfeld, G. În: Anal. Biochem., 1960, p. 1 469.
36. Rezác, Z. și Rùzickowa, L. În: Coll. Chez. Chem. Commun, **25**, 1960, p. 2 242.
37. Alimarin, I. P., Shakhova, Z. F. și Motorkina, R. K. În: Dokl. Akad. Nauk SSR, **106**, 1956, p. 61.
38. Komarovski, A. S. și Poluektov, N. S. În: J. Prikl. Himii, **9**, 1936, p. 159.
39. Shakhova, S. F. și Motorkina R. K. În: J. Obsc. Him. **26**, 1956, p. 2 663.
40. Alimarin, I. P. În: Tr. Vses. Konf. anal. himii, **2**, 1943, p. 371.
41. Yuasa, T. În: Tokyo Kogyo Shikensko Hokoku, **56**, 1961, p. 43.
42. Marsmann, H. și Hahn, H. În: Z. Naturforsch., **21**, 1966, p. 188.
43. Pope, M. T. În: U. S. Clearinghouse Fed. Sci. Tech. Inform., AD 654767, Avail CFSTI **13** p. 1967.
44. Bartelmus, G. și Hecht, F. În: Mikrochim. Acta, 1954, p. 148.
45. Chamot, E. M. și Cole H. J. În: Mikrochemie, **4**, 1926, p. 97.
46. Davies, G. R. ș Morgan, C. În: Analyst, **63**, 1938, p. 388.
47. Alimarin, I. P. și Alexeeva, O. A. În: J. Chem. Appl., **12**, 1939, p. 1 900; **13**, 1940, p. 951.
48. Hecht, F. și Bartelmus, G. În: Mikrochemie ver Mikrochem Acta **36/37**, 1951, p. 466.
49. Shakhova, Z. F. și Motorkina, R. K. În: Vestnik. Moskow, Univ. **12**, Ser. Mat. Mekh. Astron. Fiz. i Khim., **2**, 1957, p. 183.
50. Duval, C. În: Anal. Chem., **23**, 1951, p. 1 271; Anal. Chim. Acta **2**, 1948, p. 432; **4**, 1950, p. 159.
51. Dupuis, T. În: Mikrochemie **35**, 1950, p. 449 și 559.
52. Dupuis, T. H. și Duval, C. În: Anal. Chim. Acta, **4**, 1950, p. 50, 173, 180, 186, 201, 257, 262, 615 și 623.
53. Bradacs, K. L., Landenbauer, I. M. și Hecht, F. În: Mikrochim. Acta, 1953, p. 229.
54. Subbaramann, P. R. În: J. Scient. and Industr. Res. India, **14** B, 1955, p. 640.
55. Filipov, D. În: Compt. rend. Acad. Bulgare Sci, **15**, 1962, p. 281,
56. Labbe, J. În: Mikrochim. Acta 283, 1962, Ann. Chim., **10**, 1965. p. 317; Mikrochim. Ichnoanal. Acta 1964, p. 298.
57. Vitalina, M. D. și Klimova, V. A. În: J. Anal. Himii, **17**, 1962, p. 1 105.
58. Spacu, P. și Gheorghiu, C. În: Studii și cercetări de chimie, **XI**, nr. 2, 1963, p. 255.
59. Nazarenko, V. A. și Vinkoveţkaia, S. I. În: J. Anal. Himii, **11**, 1956, p. 572.
60. Saito, K. În: J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Soc., **73**, 1952, p. 455.
61. Hahn, H. și Wagennecht, R. În: Z. Anal. Chem., **182**, 1961, p. 343.
62. Popa, Gr. și Paralescu, I. În: Talanta, **16**, 1969, p. 315.
63. Nelson, F. și colab. În: J. Am. Chem. Soc., **77**, 1955, p. 4 508; **82**, 1960, p. 399.
64. Benoit, R. L. și Clerc, P. În: J. Phys. Chem. **65**, 1961, p. 676.
65. Job, P. În: Ann. Chim., **9**, 1928, p. 113.
66. Yoe, J. H. și Yones, A. L. În: Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., **16**, 1944, p. 111

W. Kraft

STUDII DE OPTIMIZARE PRIVIND ACTIVITATEA PRODUCTIVĂ A ÎNTREPRINDERILOR CHIMICE

În etapa actuală a dezvoltării industriei chimice cu subramurile ei moderne, în ansamblul economiei noastre naţionale obţinerea unei eficienţe maxime în folosirea diferitelor resurse disponibile, ca rezultat al gestiunii economice, trebuie să constituie o preocupare esenţială în conducerea procesului de producţie şi de muncă, desfăşurat în cadrul fiecărei întreprinderi.

Corespunzînd cerinţelor moderne ale conducerii activităţii economico-productive a întreprinderii industriale, în organizarea şi planificarea proceselor desfăşurate, în analiza şi controlul acestora, studiile ce se elaborează în vederea formulării deciziilor optime trebuie fundamentate ştiinţific, riguros şi operativ, cu ajutorul metodelor matematice şi al mijloacelor tehnice perfecţionate de calcul.

Ţinînd seama de necesitatea utilizării cu maximum de eficienţă a resurselor disponibile, în decursul unei perioade de activitate, adică atît a mijloacelor materiale disponibile, şi anume: aparate, agregate, instalaţii, materii prime, combustibil etc., precum şi a forţei de muncă disponibile în cadrul fiecărei întreprinderi, în cele ce urmează se vor evidenţia principalele aspecte ale aplicării unei metode matematice cunoscute, şi anume, programarea liniară (algoritmul simplex) [4, 6] în elaborarea unor studii diferenţiate de optimizare privind atît utilizarea instalaţiilor existente, a materiilor prime etc., precum şi forţa de muncă. După cum se ştie [3], astfel de metode de calcul folosite în studiile de optimizare dinamică * permit să se stabilească volumul fizic al producţiei unei instalaţii simple sau complexe de fabricaţie a unei secţii productive, a unei întreprinderi în ansamblu. Profilul productiv concretizat prin calculul de optimizare ţine seama, în acelaşi sens, de condiţiile tehnico-organizatorice de lucru existente în întreprindere, în decursul fiecărei perioade de activitate.

În cadrul studiilor prezentate în continuare, se vor sintetiza şi exemplifica aspectele particulare ale problemei de optimizare, modul de abordare şi de rezolvare, tehnica de lucru folosită. (Dată fiind amploarea unor astfel de probleme, unele dintre exemple vor apărea întrucîtva simplificate).

Studii de optimizare privind folosirea utilajului

În întreprinderile chimice, de-a lungul procesului de fabricaţie desfăşurat în diferite faze şi operaţii tehnologice, posibilităţile maxime de producţie sînt condiţionate de utilajul folosit (de exemplu maşini, aparate de lucru etc.). Numărul acestor utilaje U, în cazul utilajelor cu funcţiune simflară, caracteristica lor de lucru k_a (de exemplu: suprafaţa activă, volumul de reacţie etc.), precum şi normele de utilizare, şi anume norma extensivă N_{te} (fondul disponibil de timp) şi norma intensivă N_{tu} (producţia maximă obţinută în unitatea de timp şi unitatea de măsură a caracteristicii de lucru) constituie factorii ce determină mărimea capacităţii de producţie Q în diferitele verigi ale procesului, conform relaţiei:

$$Q = U \cdot k_a \cdot N_{tu} \cdot N_{te}$$

Studiile elaborate în legătură cu optimizarea folosirii utilajului chimic trebuie să evidenţieze, de fapt, tocmai condiţiile în care trebuie să fie utilizată capacitatea de producţie a diferitelor aparate, agregate şi instalaţii chimice în cadrul întreprinderii în ansamblu.

* În condiţiile în care în instalaţiile şi secţiile de fabricaţie profilul productiv este riguros stabil, utilajul chimic fiind exclusiv specializat, studiile de optimizare statică, bazate pe folosirea diferitelor metode matematice (de exemplu: metoda gradientului) au drept scop determinarea şi stabilirea parametrilor tehnologici optimi în fabricaţia produselor [5].

În cadrul studiilor de optimizare dinamică, capacităţile de producţie calculate în decursul unei perioade de activitate, pe baza factorilor amintiţi, pentru fiecare verigă productivă dintr-un anumit proces tehnologic, constituie resurse materiale disponibile în întreprindere pentru obţinerea producţiei, condiţiile restrictive ale calculului de optimizare. În funcţie de specificul procesului de fabricaţie desfăşurat în întreprinderea chimică, condiţiile folosirii optime a utilajului, adică a capacităţii de producţie a acestuia, se formulează în cadrul următoarelor relaţii, şi anume:

În cazul în care se optimizează un *proces de fabricaţie continuă**, relaţiile sînt:

$$\sum_{j=1}^{n} x_j \cdot \frac{1}{N_{tuij}} \leqslant U_i \cdot k_{a_i} \cdot N_{te_i} \qquad (1)$$

sau:

$$\sum_{j=1}^{n} x_j \cdot \frac{1}{D_{ij}} \leqslant U_i \cdot N_{te_i} \qquad (2)$$

în care:

x este volumul fizic de produse ce trebuie calculat (necunoscutele problemei de optimizare); ($j = 1, 2 \ldots n$ — numărul de produse obţinute în veriga studiată);
U — numărul de utilaje;
k_a — caracteristica lor de lucru;
N_{tu} — norma tehnică de utilizare intensivă stabilită pentru fiecare produs;
N_{te} — norma tehnică de utilizare extensivă;
D — debitul de producţie stabilit pentru fiecare produs; ($i = 1, 2 \ldots n$ fazele şi operaţiile tehnologice din cadrul procesului de fabricaţie).

În cazul în care se optimizează un proces de fabricaţie discontinuă *, relaţiile sînt:

$$\sum_{j=1}^{n} x_j \cdot t_{ij} \leqslant U_i \cdot N_{te_i};$$

sau:

$$\sum_{j=1}^{n} x_j \cdot (t_{b_{ij}} + t_{a_{ij}}) \leqslant U_i \cdot N_{te_i}; \qquad (3)$$

în care t reprezintă durata prelucrării fiecărui produs, determinată de timpul de bază tehnologic (t_b necesar reacţiei etc.), cît şi de timpul auxiliar (t_a necesar încărcării, descărcării, efectuării controlului tehnic etc.).

În afara condiţiilor restrictive ale problemei de optimizare exprimate prin relaţiile menţionate în calculele de programare liniară (algoritmul simplex) se formulează condiţiile de nene-

* În procesele de fabricaţie continuă sau discontinuă, în care se obţin produse cu tehnologie similară (sortimente ce diferă prin concentraţie etc.), în studiul de optimizare se pot folosi coeficienţii de echivalenţă (e) diferenţiaţi pe produse ($j = 1,2 \ldots n$) şi pe faze tehnologice ($i = 1, 2 \ldots n$) conform relaţiei generale ce exprimă condiţiile restrictive, şi anume:

$$\sum_{j=1}^{n} x_j \cdot e_{ij} \leqslant Qb_i,$$

Qb_i fiind capacitatea de producţie calculată şi exprimată pentru produsul de bază, cu ajutorul factorilor precizaţi.

Tabela 1

	Utilaje folosite	Nicotinamidă		Nicotinat de benzil		Paratoluen sulfoclorură	
		faze tehnologice	durată	faze tehnologice	durată	faze tehnologice	durată
1	Vas reacție I	amidare	0,17	esterificare	0,165	clorosulfonare	0,1
2	Vas reacție II	purificare cu alcool	0,14	neutralizare și spă-	0,3	descompunere exces	
		repurificare	0,2	lare-recuperare	0,28	$HClSO_3$	0,135
3	Coloană distilare	recuperare alcool și		distilare în vid	0,135	—	—
		obținerea produsului	0,27				
4	Centrifugă	—	—	—	—	spălare (în centri-	
	Durata totală, h/kg		0,76		0,78	fugă)	0,1
							0,335

Tabela 2

Denumirea utilajului	Vas reacție I	Vas reacție II	Coloană distilare	Centrifugă
Număr utilaje (U)	1	1	1	1
Regim lucru, h/zi (R)	3 schimburi/zi		8 ore/schimb = 24 ore/zi	
Fond disponibil; $\frac{\text{zile}}{\text{an}}$, Fd	318	318	154	230

gativitate: $x_j \geqslant 0$. De asemenea, întregul calcul se optimizează cu ajutorul funcției obiectiv:

$$F = \sum_{j=1}^{n} A_j \cdot x_j = maxim,$$

A fiind coeficienții funcției obiectiv stabiliți diferențiat în fiecare dintre cazurile precizate, așa cum se va putea urmări din exemplele date în continuare.

Studiul I: În cadrul unei întreprinderi din industria chimico-farmaceutică, o instalație fabrică alternativ produsele: nicotinamidă, nicotinat de benzil, paratoluensulfoclorură. Utilajele folosite în cadrul diferitelor faze ale procesului tehnologic, precum și durata prelucrării produselor (stabilită în ore/kg produs) sînt redate în tabela 1.

Pentru determinarea capacității anuale de producție a utilajului s-au luat în considerație datele din tabela 2.

Conform relației (3), în studiul de față, condițiile restrictive ale calculului de optimizare se pot evidenția prin relația generală:

$\sum_{j=1}^{n} x_j \cdot t_{ij} \leqslant Fd_i \cdot R_i$; (notațiile sînt cele cunoscute); ceea ce ar duce la formularea următoarelor inecuații:

$$0{,}17 \cdot x_1 + 0{,}165 \cdot x_2 + 0{,}1 \cdot x_3 \leqslant (318.24) \text{ h/an};$$

$$(0{,}14 + 0{,}2) \cdot x_1 + (0{,}3 + 0{,}28) \cdot x_2 + 0{,}135 \cdot x_3 \leqslant (318.24) \text{ h/an};$$

$$0{,}27 \cdot x_1 + 0{,}135 \cdot x_2 + 0 \cdot x_3 \leqslant (154.24) \text{ ore/an};$$

$$0 \cdot x_1 + 0 \cdot x_2 + 0{,}1 \cdot x_3 \leqslant (230.24) \text{ ore/an}.$$

Condițiile de nenegativitate: $x_1, x_2, x_3 \geqslant 0$

Funcția obiectiv se evidențiază sub forma:

$$F = 0{,}76 \cdot x_1 + 0{,}78 \cdot x_2 + 0{,}335 \cdot x_3 = maxim$$

(coeficienții funcției obiectiv exprimă durata totală a obținerii fiecărui produs în cadrul procesului de fabricație, care rezultă din datele tabelei 1).

Prin rezolvarea problemei de optimizare, conform tehnicii de calcul cunoscute [4, 6], rezultă următorul volum fizic de producție care trebuie să fie fabricat în instalație, în cursul perioadei studiate, în vederea atingerii unui grad înalt în folosirea capacității de producție, și anume:

$x_1 = 8\,500$ kg nicotinamidă/an; $x_2 = 3\,770$ kg nicotinat de benzil/an; $x_3 = 35\,100$ kg paratoluensulfoclorură/an.

Studiul 2. În cadrul unei întreprinderi de reactivi, o secție fabrică patru tipuri de produs. De-a lungul procesului de fabricație, în cadrul unor faze și utilaje tehnologice distincte, norma de utilizare intensivă (N_{tu}) calculată pentru fiecare produs (și exprimată pentru comparabilitate în produs finit al întregii instalații) reiese, concretizată pe baza datelor evidenței economice, din tabela 3.

Tabela 3

Faze și utilaje tehnologice \ Produse	Produs 1	Produs 2	Produs 3	Produs 4
	norma intensivă calculată pentru fiecare produs kg produs/m³ h			
Faza tehnologică 1	27,8	16,15	15,16	27,8
Faza tehnologică 2	41,7	22,2	25,6	19,6
Faza tehnologică 3	60,7	50	57,2	80
Faza tehnologică 4	20	27,8	35,2	22,7

În stabilirea capacității anuale de producție pentru fiecare fază a procesului de fabricație și pentru fiecare utilaj folosit, s-au avut în vedere datele din tabela 4.

Tabela 4

Fazele tehnologice ale procesului	1	2	3	4
Numărul utilajelor disponibile, U	2	2	3	2
Volum util, m³, ka	2	1,5	0,5	2
Fond disponibil de timp, Fd	365 zile/an — 35 zile opriri/an = 330 zile/an			
Regim de lucru, R	3 schimburi pe zi · 8h/schimb = 24 h/zi			

Conform relației (1), condițiile restrictive ale problemei de optimizare pot fi evidențiate prin relația generală:

$$\sum_{j=1}^{4} x_j \cdot \frac{1}{N_{tu_{ij}}} \leqslant U_i \cdot k_{a_i} \cdot (Fd_i \cdot R_i)$$

cu ajutorul următoarelor inecuații:

$$\frac{x_1}{27,8} + \frac{x_2}{16,15} + \frac{x_3}{15,16} + \frac{x_4}{27,8} \leqslant 2 \text{ utilaje} \cdot 2 \text{ m}^3 \cdot 330.24) \text{ ore/an};$$

$$\frac{x_1}{31,7} + \frac{x_2}{22,2} + \frac{x_5}{25,6} + \frac{x_4}{19,6} \leqslant 2 \text{ utilaje} \cdot 1,5 \text{ m}^3 \cdot (330.24) \text{ ore/an};$$

$$\frac{x_1}{60,7} + \frac{x_2}{50} + \frac{x_3}{57,2} + \frac{x_4}{80} \leqslant 3 \text{ utilaje} \cdot 0,5 \text{ m}^3 \cdot (330.24) \text{ ore/an};$$

$$\frac{x_1}{20} + \frac{x_2}{27,8} + \frac{x_3}{35,7} + \frac{x_4}{22,7} \leqslant 2 \text{ utilaje} \cdot 2\text{m}^3 \ (330.24) \text{ ore/an};$$

Condițiile de nenegativitate: $x_1 \ldots x_4 \geqslant 0$.

Funcția obiectiv se poate evidenția sub forma generală *:

$$\sum_{j=1}^{4} x_j \sum_{i=1}^{4} \frac{1}{N_{tu_{ij}}} = maxim$$

Prin rezolvare (pe baza tehnicii de calcul cunoscute [4, 6] rezultă în calcul următorul volum fizic de produse ce trebuie să se obțină în cadrul secției de fabricație în decursul perioadei studiate, și anume**:

x_1 = (produs 1) = 450 650 kg/an;
x_2 = (produs 2) = 87 500 kg/an;
x_3 = (produs 3) = 110 100 kg/an;
x_4 = (produs 4) = 66 250 kg/an.

Studiul 3. În cadrul unei întreprinderi chimice în care se fabrică coloranți, se studiază optimizarea sortimentului de produse. În acest scop, din datele evidenței economice, se concretizează în mod diferențiat timpul unitar necesar obținerii fiecărui sortiment în cadrul procesului liniei de fabricație, pe faze și utilaje tehnologice (tabela 5).

Tabela 5

Faze tehnologice \ Produse	Sortimente de colorant fabricat în întreprindere				
	A	B	C	D	E
	timpul unitar necesar obținerii fiecărui produs h/kg				
Faza tehnologlcă I	0,41	0,4	0,45	0,43	0,45
Faza tehnologică II	0,32	0,27	0,35	0,35	0,22
Faza tehnologică III	0,17	0,25	0,31	0,17	0,25
Faza tehnologică IV	0,15	0,22	0,3	0,33	0,17
Faza tehnologică V	0,32	0,26	0,4	0,24	0,31
Faza tehnologică VI	0,24	0,18	0,17	0,21	0,14
Total	1,61	1,58	1,98	1,73	1,54

* În cazul în care caracteristica de lucru nu este comparabilă pentru toate utilajele din cadrul procesului (ca în studiul nostru volumul de reacție), condițiile restrictive ale problemei, precum și funcția obiectiv trebuie evidențiată astfel:

$$\sum_{j=1}^{n} x_j \cdot \frac{1}{N_{tuij\,k_{a_i}}} \leqslant U_i \cdot N_{te_i};$$

$$\ldots F = \sum_{j=1}^{n} x_j \cdot \sum_{i=1}^{n} \frac{1}{N_{tu.ij} \cdot k_{a_i}} = maxim$$

** Rezultatele obținute în calcul pot fi introduse pentru verificare, în relațiile inițial formulate. În acest fel, se poate evidenția gradul de utilizare optimă, aproape completă, a capacităților de producție în cadrul fiecărei faze a procesului tehnologic, și anume:

$$\frac{456\,600}{27,8} + \frac{87\,500}{16,15} + \frac{110\,100}{15,16} + \frac{66\,250}{27,8} \leqslant 2.2.\,(330.24);\ \text{ș.a.m.d.}$$

Pentru determinarea capacității de producție anuală, pentru fiecare fază tehnologică a procesului de fabricație și utilaj folosit, s-au avut în vedere datele din tabela 6.

Tabela 6

Fazele tehnologice ale procesului de fabricație	Faza I	Faza II	Faza III	Faza IV	Faza V	Faza VI
Numărul utilajelor cu funcțiune similară, U	8	6	4	4	6	4
Fond disponibil de timp, Fd	365 zile/an—35 zile opriri/an = 330 zile/an					
Regim de lucru, R	3 schimburi/zi · 8 ore/schimb = 24 ore/zi					

Conform relației (3), condițiile restrictive ale problemei de optimizare se pot evidenția prin relația generală:

$$\sum_{j=1}^{5} x_j \cdot t_{ij} \leqslant U_i \cdot (Fd_i \cdot R_i);$$

(notațiile sînt cele cunoscute), iar pe această bază, prin următoarele inecuații:

$$0,41x_1 + 0,4x_2 + 0,45\ x_3 + 0,43x_4 + 0,45x_4 \leqslant 8 \text{ utilaje.} \quad (330.24) \text{ h/an}$$

$$0,32x_1 + 0,27x_2 + 0,35x_3 + 0,35x_4 + 0,22x_5 \leqslant 6 \text{ utilaje.} \quad (330.24) \text{ h/an}$$

$$0,17x_1 + 0,25x_2 + 0,31x_3 + 0,17x_4 + 0,25x_5 \leqslant 4 \text{ utilaje.} \quad (330.24) \text{ h/an}$$

$$0,15x_1 + 0,22x_2 + 0,3\ x_3 + 0,33x_4 + 0,17x_5 \leqslant 4 \text{ utilaje.} \quad (330.24) \text{ h/an}$$

$$0,32x_1 + 0,26x_2 + 0,4\ x_3 + 0,24x_4 + 0,24x_5 \leqslant 6 \text{ utilaje.} \quad (330.24) \text{ h/an}$$

$$0,24x_1 + 0,18x_2 + 0,17x_3 + 0,21x_4 + 0,14x_5 \leqslant 4 \text{ utilaje.} \quad (330.24) \text{ h/an}$$

Condițiile de nenegativitate: $x_1, \ldots x_5 \geqslant 0$.

Funcția obiectiv se exprimă astfel:

$$F = 1,61x_1 + 1,58x_2 + 1,98x_3 + 1,73x_4 + 1,54x_5 = maxim$$

În urma efectuării calculelor (conform tehnicii de lucru cunoscute [4]; [6], rezultatele obținute permit să se reliefeze sortimentul optim de produse ce trebuie fabricat anual în întreprindere, și anume:

x_1 = (sort. A) = 74 290 kg;
x_2 = (sort. B) = 19 199 kg;
x_3 = (sort. C) = 25 720 kg;
x_4 = (sort. D) = 19 610 kg;
x_5 = (sort. E) = 10 090 kg.

Prin adoptarea fabricației acestui volum fizic de produse, gradul înalt atins în utilizarea capacităților de producție, în cadrul întreprinderii chimice, se poate evidenția prin elaborarea unei balanțe sintetice de capacități în legătură cu diferitele faze ale procesului. Datele evidențiate în balanța de capacități se pot urmări în tabela 7; ele au fost stabilite ținînd seama de cantitățile obținute în calculul de optimizare, precum și de timpul unitar necesar fabricației produselor.

Din datele balanței de capacități se observă că, în diferitele faze ale procesului de fabricație, capacitatea nefolosită este extrem de mică între 310 și 730 utilaj ore/an*, adică 0,5—1,5% din capacitatea calculată. Aceasta evidențiază faptul că, prin obținerea volumului fizic de producție calculat, se poate atinge o folosire superioară a capacităților de producție (în medie de 99%), maximum posibilă în condițiile tehnico-organizatorice de lucru stabilite în întreprindere, în perioada studiată.

* În urma erorilor inerente survenite prin rotunjirea cifrelor, aceste capacități nefolosite rezultă în realitate mult mai mici.

Studii de optimizare privind folosirea materialelor

Pentru volumul important de materii prime, materiale de bază, materiale auxiliare, combustibil, energie, apă etc., folosite în întreprinderile chimice în cadrul activității de producție, se înregistrează și se controlează riguros, cantitativ și valoric, consumul ocazionat atît de nevoile fabricației, cît și de cerințele generale ale activității întreprinderii. Așa după cum se știe, pentru materialele utilizate în mod direct în fabricația diferitelor produse, cu ajutorul datelor evidenței se pot urmări atît consumul specific ce intervine pe unitatea de produs, cît și costurile directe determinate de acest consum. Ținînd seama de faptul că, în decursul fiecărei perioade de activitate, cuantumul de materii prime, deci, de resurse materiale, de care poate dispune întreprinderea este limitat, acest disponibil constituie condiții restrictive ale problemei de optimizare, care în cazul utilizării diferitelor materiale în procesul de fabricație a produselor, se formulează astfel:

Din punct de vedere cantitativ:

$$\sum_{j=1}^{n} x_j \cdot c_{s_{ij}} \leqslant M_i; \qquad (4)$$

din punct de vedere valoric:

$$\sum_{j=1}^{n} x_j \cdot c_{m_{ij}} \leqslant M_{V_i} \qquad (5)$$

în care:

x este volumul fizic de produse;

c_s — consumul specific de materii prime etc.;

c_m — costul materiei prime etc. pe unitatea de produs; pentru fiecare produs: $c_m = c_s \cdot p_a$; (p_a fiind prețul de achiziție a materialelor);

M — cuantumul de materii prime etc. disponibil;

M_V — valoarea materiilor prime etc. disponibile; ($M_V = M \cdot p_a$). ($i = 1, 2, \ldots, n$ — nomenclatorul materialelor folosite în fabricație; $j = 1, 2, \ldots n$ — numărul de produse obținute).

Condițiile de negativitate sînt cunoscute: $x_j \geqslant 0$.

Funcția obiectivă se formează prin prisma costurilor ocazionate de consumul diferitelor materiale* corespunzător cerințelor fabricației produselor, și anume:

$$F = \sum_{j=1}^{n} x_j \cdot \sum_{i=1}^{n} c_{m_{ij}} = \left(\sum_{j=1}^{n} x_j \cdot \sum_{i=1}^{n} c_{s_{ij}} \cdot p_{a_{ij}} \right) = minim. \qquad (6)$$

Conform funcției obiectiv, rezultatele obținute în calculul de optimizare în legătură cu volumul fizic de produse ce urmează a fi fabricat, trebuie să asigure atingerea unor cheltuieli minime de producție ocazionate de materialele directe, și anume: materii prime, semifabricate etc. (așa cum se poate observa din studiile prezentate în continuare).

Studiul 4. În cadrul unei întreprinderi în care se fabrică produse chimice diferențiate, se studiază condițiile de obținere a volumului producției menite să asigure utilizarea optimă a disponibilului de materii prime în decursul unei perioade de activitate. Din evidența activității economice a întreprinderii se extrag — în acest scop datele din tabela 8.

Conform relației (5), condițiile restrictive ale problemei de optimizare se pot evidenția prin următoarele inecuații *:

$$(0{,}22x_1 + 0{,}14x_2 + 0{,}18x_3 + 0{,}25x_4) \cdot 348 \text{ lei/t} \leqslant \leqslant 31\,680 \text{ t} \times 348 \text{ lei/t}$$

$$(0{,}25x_1 + 0{,}35x_2 + 0{,}4x_3 + 0{,}33x_4) \cdot 265{,}3 \text{ lei/t} \leqslant \leqslant 47\,520 \text{ t} \times 265{,}3 \text{ lei/t}$$

$$(0{,}034x_1 + 0{,}026x_2 + 0{,}03x_3 + 0{,}016x_4) \cdot 692 \text{ lei/t} \leqslant \leqslant 3\,168 \text{ t} \times 692 \text{ lei/t}$$

$$(0{,}09x_1 + 0{,}165x_2 + 0{,}155x_3 + 0{,}09x_4) \cdot 483{,}5 \text{ lei/t} \leqslant \leqslant 15\,890 \text{ t} \times 483{,}5 \text{ lei/t}$$

$$(0{,}038x_1 + 0{,}042x_2 + 0{,}035x_3 + 0{,}028x_4) \cdot 965{,}1 \text{ lei/t} \leqslant \leqslant 4564{,}4 \text{ t} \times 965{,}1 \text{ lei/t}$$

$$(0{,}051x_1 + 0{,}036x_2 + 0{,}044x_3 + 0{,}046x_4) \cdot 812 \text{ lei/t} \leqslant \leqslant 6242{,}4 \times 812 \text{ lei/t}$$

Condiții de nenegativitate: $x_1 \ldots x_4 \geqslant 0$.

Tabela 7

Capacități / Faze tehnologice	Capacitatea de producție necesară fabricării produselor întreprinderii (utilaj·ore necesare) A	B	C	D	E	total	Capacitate disponibilă calculată U. Fd. R. = utilaj·ore/an	Capacitate nefolosită utilaj·ore/an
Faza I	30 060	7 670	11 560	8 430	4 530	63 050	8 330 . 24 = 63 360	310
Faza II	23 800	5 170	8 990	6 820	2 218	47 048	6 330 . 24 = 47 520	478
Faza III	12 650	4 280	7 970	3 330	2 520	31 250	4 330 . 24 = 31 680	430
Faza IV	11 150	4 220	7 700	6 420	1 215	31 255	4 330 . 24 = 31 680	425
Faza V	23 800	4 980	10 280	4 710	3 020	46 790	6 330 . 24 = 47 520	730
Faza VI	17 850	5 550	4 320	4 120	1 410	31 150	4 330 . 24 = 31 680	430

Tabela 8

Materii prime folosite	Disponibil de materii prime, M	Preț de achiziție p_a, lei/t	Consumuri specifice pentru diferite produse, t/t produs 1	produs 2	produs 3	produs 4
A	31 680 t	348	0,22	0,14	0,18	0,25
B	47 520 t	265,3	0,25	0,35	0,4	0,33
C	3 168 t	692	0,034	0,026	0,03	0,016
D	15 890 t	483,5	0,09	0,165	0,155	0,09
E	4 564,4 t	965,1	0,038	0,042	0,035	0,028
F	6 242,4 t	812	0,051	0,036	0,044	0,046

* În cazul în care se studiază aspectele utilizării optime a disponibilului dintr-un anumit fel de material (materie primă etc.) în diferitele faze și operații tehnologice ale procesului de fabricație, relația (4) poate evidenția condițiile restrictive ale problemei ($i = 1, 2, \ldots n$ fiind însă fazele și operațiile procesului integral de fabricație). Funcția obiectiv se formează în acest caz, astfel:

$$F = \sum_{j=i}^{n} x_j \cdot \sum_{i=1}^{n} c_{s_{ij}} = minim.$$

Conform relației (6), funcția obiectiv se formulează în acest studiu astfel:

$$F = \sum_{j=1}^{4} x_j \sum_{i=1}^{6} c_{s_{ij}} \cdot p_{a_{ij}} = minim$$

* În cadrul relațiilor, prețul de achiziție se simplifică. Relația generală (5) se reduce la (4).

Tabela 9

Secţii de producţie	Capacitate * disponibilă pentru secţiile de produse finite	U/M	Consumurile specifice pentru produsele finite				Preţ unitar
			produs 1	produs 2	produs 3	produs 4	total
De bază:							
Amoniac	48 250 t	t/t	0,14	0,18	0,21	0,1	968 lei/t
Acid azotic	82 925 t	t/t	0,32	0,28	0,31	0,34	392 lei/t
Auxiliare							
Energie electrică	33 089 100, kWh	kWh/t	150	150	110	143	143 lei/MWh
Energie termică	510 400 Gcal	Gcal	1,8	1,5	2,1	2,0	46,8 lei/Gcal
Apă industrială	7 163 600 m^3	m^3 t/t	30	20	26	25	0,15 lei/m^3

* Ţinînd seama de activitatea productivă complexă desfăşurată în cadrul combinatului, pentru cerinţele calculului de optimizare s-a evidenţiat doar disponibilul de capacitate destinat producţiei secţiilor de produse finite. În acest fel nu s-au dat indicaţii suplimentare asupra amoniacului necesar obţinerii acidului azotic, energiei necesare fabricaţiei amoniacului şi acidului azotic etc. În acelaşi sens, în tabela 9 nu au fost înscrise nici consumurile specifice aferente.

Tabela 10

UM * / Secţii productive	Necesar pentru fabricaţia diferitelor produse:				
	produs 1	produs 2	produs 3	produs 4	total
De bază	11 478	720	34 944	1 105	48 247
Amoniac					
Acid azotic t	26 464	1 120	51 584	3 757	82 925
Produs finit 1 t	82 700	0	0	0	82 700
Produs finit 2 t	0	4 000	0	0	4 000
Produs finit 3 t	0	0	166 400	0	166 400
Produs finit 4 t	0	0	0	11 050	11 050
Auxiliare					
Energie electrică MWh	12 405	600	18 304	1 580,1	33 089,1
Energie termică Gcal	148 860	6 000	343 440	22 100	510 400
Apă industrială mii m^3	2 481	80	4 326,4	276,2	7 163,2

* Pentru simplificare au fost reliefate doar aspectele legate de calculul de optimizare al volumului fizic de produse finite, cum s-a mai amintit.

Rezultatele obţinute în calcul, folosindu-se tehnica de lucru cunoscută, evidenţiază volumul fizic de producţie ce trebuie obţinut în întreprindere, în cursul perioadei studiate, şi anume:

x_1 = (produs 1) = 13 250 t; x_2 = (produs 2) = 22 020 t;
x_3 = (produs 3) = 17 500 t; x_4 = (produs 4) = 90 130 t.

Obţinerea acestor cantităţi de produs asigură utilizarea optimă a disponibilului de materii prime, ceea ce se poate verifica introducînd rezultatele obţinute prin calcul, în relaţiile iniţial formulate, şi anume:

(13 250 t × 0,22 t/t + 22 020 t × 0,14 t/t + 17 500 t ×
× 0,18 t/t + 90 130 t · 0,25 t/t) · 348 lei/t = 31 680 t
materii prime × 348 lei/t etc.

(Aşa cum se poate observa în urma verificării rezultatelor calculul de optimizare permite să se asigure utilizarea completă a disponibilului integral de materii prime în cadrul perioadei studiate).

Studiul 5. În cadrul unui combinat de produse pe bază de azot se studiază condiţiile optimizării volumului fizic de produse finite, menit să asigure utilizarea cît mai completă a disponibilului de semifabricate, energie electrică şi termică, apă, în cursul unei perioade de activitate.

În acest scop se ţine seama de datele furnizate de evidenţa economică (tabela 9) *.

* În cadrul studiului se urmăreşte determinarea volumului fizic optim de producţie pentru secţiile de produse finite pe bază de azot (azotat de amoniu, sulfat de amoniu etc.). În acest studiu, capacitatea de producţie a instalaţiilor şi secţiilor de semifabricate şi a celor auxiliare-energetice, disponibilă în decursul fiecărei perioade, va constitui elementul restrictiv al calculului de optimizare. În aceste condiţii, gradul de utilizare a disponibilului de semifabricate, energie etc., din producţie proprie se va studia şi optmiza similar şi eventual conex cu al altor materiale directe folosite în fabricaţia produselor finite, pe baza relaţiilor generale precizate, toate acestea constituind resursele materiale ale întreprinderii chimice în perioada studiată.

Conform relaţiilor (4) şi (5), în care p_a se simplifică, iar relaţia (5) se reduce la (4), se pot formula condiţiile restrictive ale problemei de optimizare, astfel:

$$0{,}14\ x_1 + 0{,}18\ x_2 + 0{,}21\ x_3 + 0{,}1\ x_4 \leqslant 48\,250$$
$$0{,}32\ x_1 + 0{,}28\ x_2 + 0{,}31\ x_3 + 0{,}34\ x_4 \leqslant 82\,925$$
$$150\ x_1 + 150\ x_2 + 110\ x_3 + 143\ x_4 \leqslant 33\,089\,100$$
$$1{,}8\ x_1 + 1{,}5\ x_2 + 2{,}1\ x_3 + 2{,}0\ x_4 \leqslant 510\,400$$
$$30\ x_1 + 20\ x_2 + 26\ x_3 + 25\ x_4 \leqslant 7\,163\,600$$

Condiţiile de nenegativitate: $x_1, \ldots x_4 \geqslant 0$. Calculul de optimizare are în continuare în vedere funcţia obiectiv precizată prin relaţia (6) pe baza căreia se asigură atingerea cheltuielilor directe de producţie minime, în perioada studiată.

Rezultatele obţinute în calculul de optimizare concretizează volumul fizic de produse finite pe bază de azot, ce trebuie fabricat în cadrul combinatului, în decursul perioadei studiate, şi anume:

x_1 = (produs 1) = 82 700 t; x_2 = (produs 2) = 4 000 t;
x_3 (produs 3) = 166 400 t; x_4 = (produs 4) = 11 050 t.

Obţinerea acestor cantităţi de produse finite asigură utilizarea optimă completă, a resurselor materiale interne disponibile în combinatul chimic, adică a capacităţilor de producţie ale instalaţiilor şi secţiilor de amoniac, de acid azotic, a celor auxiliare-energetice etc., ceea ce se poate verifica introducînd rezultatele obţinute în relaţiile iniţial formulate, şi anume:

$$82\,700 \cdot 0{,}14 + 4\,000 + 166\,400 \cdot 0{,}21 + 11\,050 \cdot 0{,}1 \leqslant$$
$$\leqslant 48\,250;\ \text{ş.a.m.d.}$$

În urma calculului de optimizare se poate elabora o balanţă sintetică prin care să se evidenţieze legăturile complexe create

de activitatea de producție, între instalațiile și secțiile de fabricație, între utilajele producției de bază și auxiliare etc. În acest sens, ținînd seama de cantitățile rezultate în calcul, precum și de consumurile specifice evidențiate în tabela 9, datele balanței sintetice se pot corela în tabela 10.

Studii de optimizare privind forța de muncă

În general, în industria chimică și mai ales în subramurile ei moderne, procesele directe de muncă ce implică acțiunea nemijlocită a forței de muncă asupra materiilor prime cu ajutorul mijloacelor de muncă, prezintă o importanță din ce în ce mai redusă. În aceste condiții și în prețul de cost al unor numeroase produse chimice manopera directă nu reprezintă un cost proeminent. Pentru unele produse cum sînt cele fabricate în industria chimico-farmaceutică, în industria prelucrării materialelor plastice etc., precum și în cadrul anumitor procese mai ales ale celor de prelucrare fizică, finisare, ambalare, intervenția muncii directe este, totuși determinantă.

În condițiile organizării științifice a întregului proces de producție desfășurat în întreprinderi, procesele de muncă se normează pe baze cît mai riguroase. Normele de muncă stabilite (normele de timp, normele de producție etc.) permit să se aprecieze exact rezultatele muncii depuse individual și colectiv, în fiecare loc de producție, în fiecare verigă a procesului.

Studiile de optimizare elaborate trebuie să aibă în vedere, în cadrul fiecărui proces de muncă atît disponibilul de forțe de muncă, de muncitori direct productivi de diferite calificări, precum și de normele de muncă stabilite. Condițiile restrictive ale problemei de optimizare formulate în cadrul proceselor de muncă desfășurate se exprimă astfel:

$$\sum_{j=1}^{n} x_j \cdot \frac{nt_{ij}}{1 + \frac{d_i}{100}} \leqslant L_i \cdot Te_i \qquad (7)$$

în care:

x reprezintă volumul fizic de producție ce trebuie optimizat ($j = 1, 2, \ldots n$—nomenclatorul produselor obținute);

nt — norma tehnică de timp (sau eventual norma tehnică de producție, $np = 1/nt$ etc.);

d — coeficientul de depășire a normelor;

L — numărul muncitorilor direct productivi (operatori, ...);

Te — timpul efectiv planificat sau lucrat ($i = \mathrm{I}, \ldots \mathrm{VIII}$ — categorii tarifare de încadrare).

Aceste condiții restrictive ale problemei de optimizare trebuie evidențiate fie parțial și conex cu alte condiții restrictive, pentru anumite operații importante din cadrul întregului proces de producție, fie total și exclusiv, pentru verigile de producție în care procesul de muncă este determinant în fabricația produselor. În acest din urmă caz, criteriul determinant de optimizare este formulat cu ajutorul funcției obiectiv:

$$F = \sum_{j=1}^{n} x_j \cdot \sum_{i=1}^{\mathrm{VIII}} \frac{nt_{ij}}{1 + \frac{d_i}{100}} = minim$$

În acest sens, volumul fizic de produs rezultat în calcule trebuie să determine consumul minim de timp total de muncă efectiv și, corespunzător, cheltuieli minime în raport cu manopera.

Studii de optimizare complexă

Studiile elaborate asupra condițiilor utilizării anumitor resurse (aparate și instalații de fabricație, materii prime folosite etc.) caracterizează de fapt aspecte parțiale ale activității productive complex desfășurate în întreprindere și, implicit, ale problemelor de optimizare. Considerînd aceste studii drept etape de lucru în rezolvarea diferitelor probleme de optimizare integrală, se înțelege că un studiu complex sintetizează și mai ales finalizează determinările ce au avut loc întrucît oferă posibilitatea cuprinderii activității de ansamblu a întreprinderii chimice.

Prin studiile de optimizare complexă se caută să se caracterizeze aspectele multilaterale ale activității economico-productive desfășurate în decursul unei perioade, precum și factorii ce o influențează. Studiile complexe elaborate cu ajutorul programării liniare evidențiază condițiile optime de lucru ce trebuie să fie atinse în secții și în întreprindere în ansamblu, corespunzător cărora se poate atinge eficiența maximă în folosirea tuturor resurselor, adică în folosirea utilajului, în folosirea materiilor prime etc., în ansamblul lor.

Calculele de optimizare complexă privind activitatea productivă a întreprinderii chimice se axează pe costurile ocazionate de fabricația produselor. După cum se știe, în prețul de cost al producției se reflectă, în ultimă instanță, consumul diferențiat de materiale, consumul de manoperă, uzura utilajului etc. adică aspectele folosirii tuturor resurselor întreprinderii atît în legătură nemijlocită cu fabricația produselor, cît și cu conducerea procesului, administrare etc. În aceste condiții se înțelege că, în calculele de optimizare, prețul de cost al produselor, (precum și componentele sale) poate și trebuie să devină drept un criteriu esențial, determinant și uneori unic.

Prin studiul atent al costurilor generate de producție, pe baza datelor evidenței economice din calculațiile de preț de cost se extrag elementele necesare fundamentării calculului de optimizare; pe această bază se formulează condițiile restrictive ale problemei și anume:

$$\sum_{j=1}^{n} x_j \cdot c_{ij} \leqslant C_{T_i} \qquad (8)$$

în care:

x reprezintă volumul fizic de produse ($j = 1, 2, \ldots n$—nomenclatorul de produse);

c — costurile directe și indirecte, diferențiate pe produs în cadrul nomenclaturii pe articole de calculație; ($i = 1, 2, \ldots n$—articole de calculație);

C_T — volumul de cheltuieli totale antrenate de aprovizionarea cu materiale etc. și delimitate în cursul unei perioade de activitate.

După cum se poate observa prin relația (8), volumul diferitelor cheltuieli determinate de utilizarea totală a anumitor resurse (materii prime etc.) studiate prin relațiile ce exprimau pînă aici în mod parțial condițiile restrictive ale problemei de optimizare, se integrează în mărimea prețului de cost al produselor; aspectele parțiale amintite se sintetizează prin nivelul costurilor totale ce concretizează funcția obiectiv, exprimată astfel:

$$F = \sum_{j=1}^{n} x_j \cdot p_{c_j} = minim; \qquad (9)$$

în care p_c reprezintă prețul de cost diferențiat pe produse.

În legătură cu formularea funcției obiectiv trebuie subliniat faptul că în activitatea de ansamblu desfășurată la nivelul întreprinderii, o importanță deosebită o prezintă, indicatorul producției-marfă obținute în decursul unei perioade. În acest sens prin funcția obiectiv (9) se evidențiază de obicei scopul determinărilor menite să asigure atingerea unui nivel minimal al cheltuielilor legate de volumul producției-marfă (produse finite, semifabricate vandabile etc.) și anume:

$$F = \sum_{j=1}^{n} x_j \cdot p_{c_j} = P_{PM} = minim;$$

(P_{PM} fiind prețul de cost al producției marfă; $j = 1, 2, \ldots n$ — nomenclatorul producției-marfă).

Tot în legătură cu exprimarea funcției obiectiv trebuie precizat că în activitatea întreprinderii chimice condițiile gestiunii economice se sintetizează și se reliefează cu ajutorul indicatorului rentabilității. Ținînd seama de coeficientul mediu de rentabilitate stabilit pentru perioada studiată, asupra întregii producții obținute funcția obiectiv se poate exprima și astfel:

$$F' = \frac{\bar{r}}{100} \cdot \sum_{j=1}^{n} x_j \cdot p_{c_j} = maxim \qquad (10)$$

Pe baza acestui criteriu de optimizare se înțelege că volumul fizic de producție ce rezultă prin calculul elaborat trebuie să ducă la obținerea volumului maxim de beneficii, în activitatea

Tabela 11

Art. calculație \ Produse	U/M	Costuri directe privind fabricația produselor			
		produs 1	produs 2	produs 3	produs 4
Materii prime	lei/kg	75	75	55	71,5
Semifabricate	lei/kg	16	14	15,5	17
Utilități	lei/kg	15	10	13	12,5
Manoperă	lei/kg	7	9	10,5	5
Costuri directe	lei/kg	113	108	94	106

Tabela 12

Artic. calculație \ Produse	U/M	Costurile legate de fabricația următoarelor produse:					
		produs 1	produs 2	produs 3	produs 4	produs 5	produs 6
Costuri directe	lei/t	320	250	350	400	280	330
Materii prime							
Semifabricate	lei/t	46	44	38	46	40	43
Utilități	lei/t	150	220	140	180	190	250
Manoperă	lei/t	23	36	38	36	28	33
Costuri indirecte							
Chelt. secțiilor de fabricație	lei/t	52	36	66	62	52	36
Chelt. generale ale întrep. (și CITN)	lei/t	18	34	26	30	22	16
Prețul de cost uzinal	lei/t	609	620	658	754	612	708

economico-financiară, relația (10) devenind astfel:

$$F' = \ldots = \sum_{j=1}^{n} x_j \cdot \left(p_{c_j} \cdot \frac{\bar{r}}{100}\right) = \sum_{j=1}^{n} x_j \cdot b_j = B_T = maxim \tag{11}$$

în care:

b este beneficiul evidențiat pe unitatea de produs pe baza coeficientului mediu ($\bar{r}$) de rentabilitate calculat;

B_T — volumul total de beneficii.

Studiul 6. În cadrul unei întreprinderi de produse farmaceutice se studiază, în decursul unei perioade, optimizarea volumului fizic de producție pentru patru produse. În acest scop, din calculațiile de plan, elaborate pentru fiecare produs, se evidențiază datele din tabela 11.

Volumul total al cheltuielilor generate de activitatea de fabricație se poate urmări — pentru întreaga perioadă — din datele planului cheltuielilor de producție*, și anume:

	Lei
— pentru materiile prime necesare fabricației	32 909 200
— pentru semifabricatele folosite	8 292 500
— pentru utilități	7 163 650
— pentru salariile directe	4 835 700

Conform relației generale (8), condițiile restrictive ale problemei de optimizare se reliefează prin următoarele relații:

$$\begin{aligned} 75\,x_1 + 75x_2 + 55x_3 + 71{,}5x_4 &\leqslant 32\,909\,200 \\ 16\,x_1 + 14x_2 + 15{,}5x_3 + 17x_4 &\leqslant 8\,292\,500 \\ 15\,x_1 + 10x_2 + 13x_3 + 12{,}5x_4 &\leqslant 7\,163\,650 \\ 7\,x_1 + 9x_2 + 10{,}5x_3 + 5x_4 &\leqslant 4\,835\,700 \end{aligned}$$

Condițiile de nenegativitate sînt cunoscute: $x_1, \ldots x_4 \geqslant 0$. Funcția obiectiv se va formula avîndu-se în vedere relația generală (9), dar numai în ceea ce privește costurile directe pe produs, și anume:

$$F = 113\,x_1 + 108\,x_2 + 94\,x_3 + 106\,x_4 = minim$$

Rezultatele obținute în calculul de optimizare [prin tehnica de lucru cunoscută (4), (6)], permit să se concretizeze volumul fizic de produse ce trebuie să se obțină în perioada studiată, și anume: x_1 = (produs 1) = 165 400 kg; x_2 = (produs 2) = = 8 000 kg; x_3 = (produs 3) = 332 800 kg; x_4 = (produs 4) = = 22 100 kg.

Aceste rezultate pot fi introduse pentru verificare în relațiile inițial formulate, evidențiindu-se astfel faptul că nu se depășesc cheltuielile totale planificate, de exemplu:

165 400 kg × 75 lei/kg + 8 000 kg × 75 lei/kg + 332 800 kg × × 55 lei/kg + 22 100 kg × 71,5 lei/kg = 32 909 150 lei.

Studiul 7. În cadrul unei întreprinderi chimice se studiază în cursul unei perioade condițiile optimizării volumului fizic de produse. În acest scop, pe baza calculațiilor de plan pe produs, se evidențiază datele din tabela 12.

Volumul cheltuielilor totale planificate pentru obținerea întregii producții în perioada studiată este reprezentat în tabela 13. Conform relației generale (8), condițiile restrictive ale problemei de optimizare se pot formula astfel:

$$\begin{aligned} 320\,x_1 + 250\,x_2 + 350\,x_3 + 400\,x_4 + 280\,x_5 + 330\,x_6 &\leqslant \\ &\leqslant 46\,683\,200 \\ 46\,x_1 + 44\,x_2 + 38\,x_3 + 46\,x_4 + 40\,x_5 + 43\,x_6 &\leqslant \\ &\leqslant 6\,243\,670 \\ 150\,x_1 + 200\,x_2 + 140\,x_3 + 180\,x_4 + 190\,x_5 + 250\,x_6 &\leqslant \\ &\leqslant 31\,306\,700 \\ 23\,x_1 + 36\,x_2 + 38\,x_3 + 36\,x_4 + 28\,x_5 + 33\,x_6 &\leqslant \\ &\leqslant 4\,674\,810 \\ 52\,x_1 + 36\,x_2 + 66\,x_3 + 62\,x_4 + 52\,x_5 + 36\,x_6 &\leqslant \\ &\leqslant 6\,200\,520 \\ 18\,x_1 + 34\,x_2 + 26\,x_3 + 30\,x_4 + 22\,x_5 + 16\,x_6 &\leqslant \\ &< 3\,102\,236 \end{aligned}$$

* În planul cheltuielilor de producție se sintetizează rezultatele determinărilor legate de aprovizionarea cu materiale (stabilită cantitativ și valoric prin planul de aprovizionare), cu forța de muncă (stabilită cantitativ și valoric prin planul de muncă și salarii etc.).

Tabela 13

Denumirea cheltuielilor	Materii prime	Semifabricate	Utilităţi	Salarii directe	Chelt. secţii fabric.	Chelt. generale întrep. şi CITN	Total cheltuieli
Volumul cheltuielilor, mii lei	46 683,2	6 243,67	31 306,7	4 674,81	6 200,52	3 102,236	98 211,136

Tabela 14

Artic. calculaţie / Produse	Cheltuieli totale generale de fabricare a următoarelor produse:						Total
	produs 1	produs 2	produs 3	produs 4	produs 5	produs 6	
Materii prime	4 217 600	2 092 500	348 600	10 132 800	2 772 000	24 119 700	46 683 200
Semifabricate	606 280	895 500	37 848	1 165 272	396 000	3 142 870	6 243 670
Utilităţi	1 977 000	4 477 000	139 440	4 559 760	1 881 000	18 272 500	31 306 700
Salarii directe	303 140	732 600	37 948	911 952	277 200	2 411 970	4 674 810
Chelt. secţ. fabr.	685 360	732 600	65 736	1 570 784	514 800	2 631 240	6 200 520
Chelt. grale. întrepr. (şi CITN)	237 240	691 900	25 896	759 960	217 800	1 169 440	3 102 236
Total cheltuieli producţie-marfă	8 026 620	12 622 000	655 468	19 100 528	6 058 800	51 747 720	98 211 136

Condiţiile de nenegativitate sînt cunoscute: $x_1, \ldots x_6 \geqslant 0$.

Funcţia obiectiv se poate formula, conform relaţiei generale (10) ţinînd seama de coeficientul mediu de rentabilitate pe care întreprinderea urmăreşte să-l atingă în decursul perioadei studiate (să presupunem 17,2% asupra producţiei totale) şi, implicit, de volumul maxim de beneficiu ce trebuie să-l obţină în mod corespunzător şi anume:

$$F' = \frac{17{,}2}{100} \cdot (609\ x_1 + 620x_2 + 658x_3 + 754x_4 + 612x_5 + 708\ x_6) = maxim$$

Rezultatele obţinute prin calculul de optimizare concretizează volumul fizic de produse ce trebuie fabricat de întreprindere în perioada studiată, şi anume:

x_1 = (produs 1) = 13 180 t; x_2 = (produs 2) = 20 350 t;

x_3 = (produs 3) = 996 t; x_4 = (produs 4) = 25 332 t;

x_5 = (produs 5) = 9 900 t; x_6 = (produs 6) = 73 090 t.

Pe baza fabricaţiei acestui volum fizic de produse, în întreprindere, se poate asigura în primul rînd respectarea nivelului cheltuielilor totale diferenţiat planificate (ceea ce se poate verifica cu ajutorul relaţiilor iniţial formulate). Totodată se poate asigura atingerea unui volum de beneficiu asupra producţiei, ceea ce se poate verifica cu ajutorul coeficientului mediu de rentabilitate introdus în funcţia obiectiv, şi anume:

$$F' = \frac{17{,}2}{100} \cdot (13\,180 \text{ t} \times 609 \text{ lei/t} + 20\,350 \text{ t} \times 620 \text{ lei/t} + 996 \text{ t} \times 658 \text{ lei/t} + 25\,332 \text{ t} \times 754 \text{ lei/t} + 9\,900 \text{ t} \times 612 \text{ lei/t} + 73\,090 \text{ t} \times 708 \text{ lei/t} = \ldots = 16\,892\,315{,}39 \text{ lei beneficiul total.}$$

În urma determinărilor se pot sintetiza aspectele de calcul şi se pot prezenta în cadrul unui bilanţ al cheltuielilor de producţie menit să caracterizeze toate condiţiile generale legate de obţinerea producţiei-marfă în cadrul întregii întreprinderi (tabela 14).

În activitatea economico-productivă multilateral desfăşurată în întreprinderile chimice, metodele şi mijloacele perfecţionate de calcul trebuie să constituie, din ce în ce mai mult, instrumentul curent de lucru necesar fundamentării deciziilor optime care se iau în conducerea operativă şi previzională a procesului de producţie şi de muncă. Aspectele amintite, precum şi exemplele prezentate, modul de abordare a problemelor şi tehnica de lucru aplicată în rezolvarea lor permit să se orienteze studiile ce se elaborează în cadrul întreprinderii în legătură cu optimizarea folosirii resurselor şi să se reliefeze finalitatea lor, fără însă a putea epuiza sau limita preocupările în aceste direcţii.

Bibliografie

1. Arnold, B. Programare liniară şi dinamică. În: Chem. Eng. nr. 7, 1964, p. 85–88.
2. Erdlem, M. O cale pentru înţelegerea uşoară a programării liniare. În: Elektronische Rechenanlagen, nr. 2, 1964, p. 70–74.
3. Hemsworth, F. Optimizarea proceselor chimice. În: Chem. Ind. nr. 9, 1963, p. 513–527.
4. Kaufmann, D. Metode şi modele ale cercetării operaţionale. Ed. ştiinţifică, 1967.
5. Kraft, W. Unele aspecte privind folosirea optimă a capacităţii de producţie. În: Rev. Chim. nr. 5, 1968.
6. Mihoc, N. şi colab. Programarea liniară. Ed. ştiinţifică, 1966.

Am reținut

pentru dumneavoastră...

ASPECTE ALE CERCETĂRILOR AXATE PE INFLUENȚA PRODUSELOR CHIMICE DIN MEDIUL ÎNCONJURĂTOR ASUPRA DEZVOLTĂRII VIEȚII

Procesul amplu de dezvoltare a producției de bunuri materiale ce se desfășoară în prezent pe plan mondial se datorește măsurilor complexe de industrializare care au fost adoptate în toate țările lumii într-un ritm neîntîlnit încă pînă acum două decenii în nici una din etapele de dezvoltare importante, cunoscute de-a lungul întregii istorii a societății omenești. Pe baza datelor statistice publicate [1] recent de către Comisia Economică pentru Europa de pe lîngă Organizația Națiunilor Unite, producția globală industrială a întregii omeniri a crescut numai în perioada 1958—1966 cu 72%, fapt ce determină pe unii experți să aprecieze că mijloacele tehnico-științifice de care dispune omenirea în perioada contemporană îi permite dublarea producției industriale la un interval de numai două decenii. Din aceleași date statistice — și acest lucru este interesant pentru o serie de aspecte ce urmează a fi analizate în cele ce urmează — rezultă că industria chimică a cunoscut în ultimele decenii, pe plan mondial, un indice de creștere al producției mai ridicat în comparație cu indicele mediu al întregii producții industriale, în perioada 1958—1966, producția mondială de produse chimice crescînd cu 106%.

Este de subliniat faptul că țările lagărului socialist dețin, în comparație cu toate celelalte țări, indicii cei mai ridicați de creștere a producției, atît pe ansamblul întregii industrii, cît și în industria chimică.

Ca efect al procesului de industrializare în ultimul deceniu, au fost posibile dublarea producției mondiale de îngrășăminte chimice [2] și creșterea de peste trei ori a producției de antidăunători, a căror utilizare în agricultură a permis obținerea unor considerabile sporuri de recoltă.

Tot ca un efect al procesului de industrializare a fost posibilă dezvoltarea producției de polimeri, care a crescut, pe plan mondial, în ultimele două decenii de la aproximativ 1 mil. t la 40 mil. t [3], asigurînd astfel omenirii cantități considerabil sporite de materiale plastice, fire și fibre sintetice și de cauciucuri sintetice, caracterizate prin proprietăți noi, care permit o gamă foarte largă de utilizări.

Creșterea vîrstei medii și îmbunătățirea substanțială a stării sănătății oamenilor în ultimele două decenii, ca urmare a lichidării practic a bolilor microbiene și a reducerii în mare măsură a unor maladii funcționale, se datoresc, în principal, procesului de largă industrializare a medicamentelor, în ultimii 17 ani arsenalul terapeutic mondial îmbogățindu-se cu peste 138 de medicamente noi, cu mare eficacitate terapeutică, ce au fost puse la dispoziția omenirii în cantități tot mai mari [4].

Este de remarcat faptul că procesul de industrializare, care caracterizează societatea contemporană, atît prin amploarea proporțiilor, cît și prin diversitatea metodelor folosite, a dus nu numai la o creștere considerabilă a producției de bunuri materiale, ci și la o creștere substanțială a nivelului de cultură al omenirii, prin realizarea unui volum uriaș de publicații, de emisiuni de radio și televiziune, precum și prin alte forme greu accesibile cu numai cîteva decenii în urmă.

Ca un efect cu caracter negativ al acestui proces, care a început să apară în unele țări puternic industrializate sînt de menționat neajunsurile provocate de modificarea compoziției mediului natural înconjurător prin răspîndirea unor substanțe chimice străine de mediul natural și ale căror efecte biologice asupra omului nu sînt încă îndeajuns de cunoscute.

În S.U.A., de exemplu, în urma procesului de industrializare și a circulației intense a autovehiculelor, în atmosferă se răspîndesc anual circa 12 mil. t bioxid de sulf, 60 mil. t oxid de carbon, 15—19 mil. t hidrocarburi și 8—10 mil. t oxizi de azot [5]. Tot ca urmare a procesului de industrializare, într-o serie de fluvii și lacuri din S.UA., R. F. a Germaniei, Elveția și Franța s-a instaurat un adevărat vid biologic ireversibil ale cărui efecte asupra evoluției biologice a omului nu sînt, de asemenea, cunoscute. Dacă la astfel de situații se mai adaugă și unele modificări accidentale ale compoziției mediului înconjurător, ca de pildă recentele maree negre de pe coastele Angliei sau Franței sau a vidului biologic temporar creat din nou în Rin acum cîteva luni, apare justificat atît semnalul de alarmă tras de specialiști cît și amploarea pe care a căpătat-o în ultimii ani activitatea de cercetare axată pe combaterea poluării aerului și a apelor.

Astfel, în R. F. a Germaniei, în timp ce în ultimii 25 de ani, pentru menținerea purității atmosferice, s-au investit pentru cercetări și aplicații aproximativ 1,5 miliarde mărci, pentru cercetările din anul 1969, precum și pentru întreținerea instalațiilor existente de epurare a unor gaze sau ape reziduale, se cheltuiește 1 miliard de mărci. Pentru deceniul următor, Institutul german pentru cercetări industriale a apreciat că sînt necesare circa 30 miliarde mărci pentru cercetările și aplicațiile suplimentare axate pe îmbunătățirea substanțială a condițiilor de mediu.

În S.U.A., în anul 1968 s-au cheltuit pentru cercetări și aplicații axate pe combaterea poluării aerului și a apelor aproximativ 1,56 miliarde dolari și se apreciază că în anii care urmează cheltuielile legate de această activitate vor spori.

Prin astfel de măsuri se preconizează o reducere substanțială a răspîndirii în mediul înconjurător a unor agenți chimici bine cunoscuți, proveniți ca deșeuri din procesele industriale sau din cele de ardere a combustibililor.

Dar, în afara acestora, în țările puternic industrializate omul vine în contact direct sau indirect cu cantități destul de importante de substanțe chimice străine naturii, cum sînt insecticidele și ierbicidele, coloranții și ingredientele folosite în alimentație, medicamente noi de sinteză etc., a căror activitate biologică asupra celulelor umane sau mai precis asupra posibilităților de a aduce modificări cromozomilor din celulele organismului omenesc nu sînt cunoscute și a căror prezență în mediul înconjurător a creat, în ultimul timp, vii discuții în rîndurile oamenilor de știință.

Din cercetările inițiate în ultimii ani a rezultat că o serie de antidăunători, de ingrediente și adjuvanți alimentari, precum și de medicamente pot provoca modificări genetice în celulele somatice, precum și în celulele germinale ale organismului omenesc. Datorită acțiunii lor, produsele din această categorie au fost denumite mutageni chimici, cercetările axate pe depistarea acestora fiind abia la început.

Activitatea de cercetare axată pe identificarea mutagenilor chimici și pe modul de acțiune a acestora asupra cromozomilor este deosebit de complexă, întrucît similitudinile în acest domeniu nu pot fi folosite drept mijloc de investigare. Astfel, unele substanțe cu activitate mutagenă certă asupra unor specii de viețuitoare nu prezintă această acțiune asupra altor specii, așa încît concluziile ce se pot trage de pe urma unor testări efectuate pe animale de laborator nu sînt întotdeauna concludente cu privire la acțiunea acestora asupra oamenilor.

În ultima analiză, complexitatea cercetărilor din domeniul mutagenezei sînt determinate de așa-numita „specificitate a speciilor". Numeroase cercetări au dovedit, în ultimii ani, caracterul de legitate al acestui fenomen natural. Astfel, ozonul care s-a dovedit a fi mutagen la o serie de microorganisme, printre care și Escherichia Coli, nu provoacă mutații în celulele germinale ale șoarecilor, iar cicasina, un glucozid ce se găsește în semințele unor plante tropicale, are proprietăți mutagene asupra unor tipuri de bacterii și este complet inofensiv față de alte tipuri. N-metil-N′-nitro-N-nitrozoguanidina, o substanță puternic mutagenă față de multe microorganisme, printre care sînt de menționat E. Coli și Neurospora, nu mani-

festă aceste proprietăţi la şoareci. Un exemplu de specificitate a speciei şi mai avansat îl constituie metilmetansulfonatul, care prezintă o activitate mutagenă asupra şoarecilor masculi şi este lipsit de o astfel de activitate faţă de femelele aceluiaşi hibrid.

Cu toate dificultăţile întîmpinate şi exemplificate, cu privire la găsirea unor metode de investigare certă, pentru determinarea mutagenităţii diferiţilor compuşi chimici asupra omului, oamenii de ştiinţă nu au abandonat ideea rezolvării acestei probleme din lipsă de metode. Pînă la descoperirea unor metode de investigare mai certe, un număr tot mai mare de oameni de ştiinţă se raliază la părerea că dacă o substanţă chimică are activitate mutagenă la un mare număr de organisme inferioare, la mamifere, precum şi în culturile de ţesuturi umane, este greu de presupus că această substanţă este complet inofensivă la om. Pe de altă parte însă, nu este mai puţin adevărat că organismele vii, cu cît sînt mai complexe şi ajunse la un stadiu superior de dezvoltare, dispun de un arsenal mai bogat de enzime cu care pot transforma cu mai mare uşurinţă un compus toxic în alţi compuşi cu o toxicitate mai redusă sau chiar lipsiţi total de toxicitate, aşa încît este foarte posibil ca o serie de substanţe care la animalele inferioare se comportă ca mutageni să nu aibă această acţiune şi la oameni.

Această ipoteză nu trebuie să ducă însă la minimalizarea faptului că, în prezent, mediul înconjurător, în care oamenii îşi desfăşoară activitatea, s-a îmbogăţit în ţările puternic industrializate cu sute sau chiar mii de substanţe chimice noi inexistente pînă acum cîteva decenii şi a căror activitate mutagenă nu este de loc cunoscută. Numai pentru un număr foarte redus dintre acestea s-au făcut testări de mutagenitate la bacterii şi unele virusuri, dar rezultatele obţinute, aşa cum s-a mai arătat, nu au dus practic la nici o concluzie concretă.

Abia în urma determinării structurii acidului dezoxiribonucleic şi a rolului acestuia în procesul de dezvoltare a celulei, a devenit posibilă cercetarea fenomenelor chimice celor mai intime ce au loc în complexele procese biologice din interiorul celulelor. Cercetările legate de mutagenii chimici îmbracă şi alte aspecte. Astfel, o serie de oameni de ştiinţă au descoperit că o serie de compuşi chimici care provoacă modificări în celulele unor specii de animale sînt şi cancerigene. Dacă cancerul ce apare la om constituie efectul direct al acestor modificări sau dacă mutagenii chimici creează modificări asupra virusurilor, iar virusurile astfel modificate sînt cele care generează, în final, apariţia cancerului la om, nu se poate da un răspuns cert pînă în prezent. Cercetările axate pe anumite forme de leucemie şi pe legătura dintre acestea şi diverşi mutageni chimici sînt însă destul de evoluate şi nu este exclus ca în viitorul nu prea îndepărtat acest mecanism să poată fi elucidat.

Un alt domeniu în care se aşteaptă rezultate interesante privind mutagenii chimici îl constituie efectul acestora asupra avorturilor. Din cercetările efectuate recent în S.U.A. şi Canada rezultă că în medie peste 20% din femeile gravide pierd sarcina. Studiindu-se celulele embrionilor sau ale fetuşilor avortaţi s-a constatat că la mai mult de un sfert din aceştia apar modificări în numărul şi forma cromozonilor, care se apreciază că sînt generate de diverşi mutageni chimici.

Tot mutagenilor chimici li se atribuie în principal copiii născuţi anormali sau la care apar tulburări funcţionale în primul an de viaţă. Din studiile efectuate în S.U.A., numărul acestora reprezintă în medie 7% din numărul total de copii născuţi anual. Acest procent reprezintă, de fapt, aproximativ 250 000 copii, care manifestă tulburări de la cele mai simple pînă la cele mai grave, cum sînt unele anemii nevindecabile. La această cifră, după unele surse, se mai adaugă un procent de 4%, respectiv 140 000 copii anual care prezintă anomalii mai puţin importante, cum sînt, de exemplu, aluniţele sau un deget la mînă sau la picior în plus. Cîte din aceste defecte din naştere sînt determinate de anomalii genetice şi cîte de factorii mediului înconjurător, respectiv de mutagenii chimici nu se poate răspunde cu exactitate, dar după aprecierile cercetătorilor de la Fundaţia Naţională din Dirnes — S.U.A., 20% din toate defectele din naştere sînt provocate integral de anomalii genetice propriu-zise, alte 20% din defecte sînt provocate de mutagenii chimici din mediul înconjurător, iar restul de 60% de ambele cauze, fapt ce duce în mod indirect la concluzia că factorii genetici singuri intervin în numai 20% din cazuri, în timp ce mutagenii chimici din mediul ambiant intervin în 80% din cazuri [6].

Un efect dezastruos în ceea ce priveşte anomaliile la naştere, atît ca număr de cazuri cît şi din punctul de vedere al gravităţii acestora (mîini în formă de labe, membre mai scurte sau lipsa unei mîini sau a unui picior), l-a constituit talidomida — un medicament cu acţiune tranchilizantă, lansat în R. F. a Germaniei — atunci cînd a fost administrată gravidelor în primele două luni ale sarcinii. Amploarea efectelor utilizării talidomidei a fost atît de mare încît „cazul talidomidei" a depăşit cu mult limitele publicaţiilor de specialitate. După statisticile cele mai recente rezultă că utilizarea talidomidei a dus la existenţa a peste 4 000 de copii cu malformaţii în R. F. a Germaniei, a peste 1 000 de copiii în Anglia şi la aproximativ 20 în S.U.A. Este de subliniat faptul că talidomida nu prezintă o activitate mutagenă nici la animale şi nici la om. Ingerată însă de o gravidă, în primele două luni, talidomida produce modificări direct în celulele embrionului fără să afecteze celulele mamei, prezentînd astfel o aşa-numită activitate teratogenă. Cercetările din domeniul mutagenezei au fost iniţiate în urmă cu două decenii şi s-au axat în principal pe acţiunea radiaţiei asupra fenomenelor biologice. Acum 15 ani o serie de oameni de ştiinţă din diferite ţări au iniţiat o serie de cercetări, destul de restrînse, cu privire la activitatea mutagenă a radiaţiilor şi a unor compuşi chimici asupra unor organisme inferioare, ca Neurospora crassa, Escherichia coli şi Drosophila melanogaster. Abia la începutul anului 1969, în S.U.A., a luat fiinţă Environmental Mutagen Society care se ocupă exclusiv cu studiul mutagenilor din mediul înconjurător. După opiniile oamenilor de ştiinţă antrenaţi în această activitate sînt necesari minimum 20 sau chiar 30 de ani pentru depistarea acţiunii mutagene a unor compuşi chimici care au apărut în ultimii ani în mediul înconjurător, întrucît urmărirea evoluţiei unor persoane, care prin condiţiile lor de viaţă au avut vreun contact mai intens cu o anumită substanţă chimică, care se presupune că ar avea o activitate mutagenă, durează în medie 26 de ani pentru a urmări generaţia următoare, iar dacă rezultatele obţinute nu sînt îndeajuns de concludente sînt necesari 50 de ani pentru a urmări starea de sănătate a celei de-a doua generaţii. La unele tulburări genetice, cum este de exemplu diabetul, fenomenele clinice nu apar decît la adult, adică după 30—40 de ani.

În aceste condiţii, deşi o cercetare eficientă apare aproape imposibilă, oamenii de ştiinţă nu au pierdut nici un moment speranţa găsirii unor căi mai operative de cercetare. În acest sens, deşi este binecunoscută posibilitatea utilizării principiului similitudinii şi, respectiv, al extrapolării în acest domeniu de activitate, ideia cercetării mutagene a unor substanţe chimice pe animale inferioare nu a fost abandonată, datorită ciclului de reproducere biologică mult mai rapid, caracteristic acestora. Astfel, o cercetare care poate dura pînă la o jumătate de secol la om se reduce la numai 30 min în cazul bacteriilor, la numai 14 săptămîni la hamsteri şi la numai 17 săptămîni la şobolani.

O altă dificultate majoră în cercetarea activităţii mutagene a unor compuşi chimici este frecvenţa foarte redusă cu care apare acest fenomen la om.

Din studiile efectuate pînă în prezent rezultă că tulburări genetice specifice apar cu o frecvenţă medie de 1 la 10 000 pînă la 1 : 100 000 de naşteri. Dacă în aceste condiţii s-ar urmări, de exemplu, activitatea mutagenă a nitritului de sodiu, folosit ca adjuvant în industria mezelurilor, ar trebui urmăriţi, cu multă atenţie, cel puţin două decenii, minimum 20 mil. de oameni pentru a se putea trage o concluzie.

Un ultim aspect care face ca problema cercetării mutagenităţii unor compuşi chimici să devină din ce în ce mai complexă şi mai dificilă constă în faptul că omul trăieşte într-un mediu înconjurător în care este supus influenţei a mii de factori foarte diferiţi, începînd cu cei meteorologici naturali, cu numeroşii agenţi răspîndiţi direct sau indirect în mediu şi terminînd cu diferite radiaţii, virusi sau tensiuni nervoase. În aceste condiţii, apariţia unor modificări biologice la nivelul celulei poate fi determinată de unul sau de mai mulţi factori din cei cunoscuţi şi care au fost enumeraţi sau chiar de factori necunoscuţi încă, la nivelul cunoştinţelor actuale ale omenirii, aşa încît depistarea modificărilor genetice, generate exclusiv de compuşii chimici, devine o problemă de o compexitate cu totul deosebită.

În rezolvarea ei, numeroşi oameni de ştiinţă au propus în ultimii ani abordarea de studii asupra unor mari colectivităţi, care sînt sub influenţa unui agent chimic bine determinat. Astfel s-a propus, de exemplu, cercetarea copiilor aparţinînd a 8 mil. de oameni din insulele din sudul Oceanului Pacific, care în timpul celui de-al doilea război mondial au consumat cantităţi relativ mari de medicamente antimalarice, de tipul Atebrinei, pentru a se vedea dacă acestea prezintă tulburări genetice în proporţii mai mari decît alte populaţii care nu au consumat Atebrină.

Alți geneticieni au propus studierea copiilor, aparținînd unor secte religioase din S.U.A., care nu consumă alimente conținînd cofeină, cum sînt ceaiul sau cafeaua, pentru a vedea în ce măsură cofeina are proprietăți mutagene, întrucît pe baza unor cercetări pe animale la universitatea din Illinois, se apreciază că acest produs ar putea mări incidența cazurilor de mongolism la noii născuți.

O altă cale de scurtcircuitare a cercetărilor ce trebuie desfășurate de-a lungul mai multor generații de oameni constă în urmărirea activității mutagene a unor compuși chimici pe culturi de țesuturi. Și în acest caz metoda nu poate fi considerată ca absolută, datorită incertitudinii că fenomenul de distrugere a cromozonilor din celulele somatice umane in vitro se reproduce și in vivo, întrucît în organismul uman o serie de compuși chimici sînt metabolizați rapid în substanțe care pot fi lipsite total de toxicitate.

În general, oamenii de știință pleacă acum de la studierea mutagenității unei substanțe pe microorganisme, astfel de teste durînd în medie 24 de ore. În cazul în care compusul cercetat se dovedește a avea o activitate mutagenică, el este cercetat pe animale mai mari, și dacă și în acest caz rezultatele sînt similare se trece la experimentarea substanței pe culturi de țesuturi umane. Dacă și în acest ultim caz substanța se dovedește, de asemenea, mutagenă, oamenii de știință sînt puși în fața uneia din cele mai delicate probleme, și anume de a extrapola rezultatele la organismul uman. În general, această operație nu se face datorită numeroaselor exemple de nesimilitudine, așa încît pînă la descoperirea unor metode de investigare concludente se recurge la o serie de metode statistice indirecte, care duc în mod inerent la interpretări diferite și în nici un caz la concluzii certe.

Un exemplu de o astfel de situație îl constituie părerea unui grup de specialiști de la Institutul Național al Sănătății din S.U.A. cu privire la măsurile preventive ce trebuie adoptate de societate în domeniul mutagenilor chimici. Aceștia consideră că orice compus chimic care s-a dovedit a avea o activitate mutagenică asupra organismelor inferioare trebuie înlocuit în utilizările sale cu compuși lipsiți de o astfel de acțiune.

Din acest punct de vedere, specialiștii menționați recomandă înlocuirea nitritului de sodiu din industria mezelurilor și a conservelor de carne și de pește, datorită faptului că acidul azotos care se formează în stomacul oamenilor în urma ingerării nitritului de sodiu este mutagen la numeroase vietuitoare inferioare. În același sens se recomandă renunțarea la utilizarea derivaților hidrazinei, ca medicamente antidepresive, întrucît hidrazina s-a dovedit a provoca modificări la cromozomii unor bacterii și la șoareci. Aceiași specialiști însă nu recomandă renunțarea la utilizarea derivaților hidrazinei, ca medicamente antituberculoase, nu datorită faptului că, în acest caz, activitatea mutagenică a hidrazinei ar fi mai mică decît la medicamentele antidepresive, ci datorită faptului că, în prezent, tuberculostatice mai active decît derivații hidrazinei nu se cunosc, și ca atare nu este rațională renunțarea la combaterea unei maladii ca tuberculoza pentru prevenirea unui pericol, care este încă oricum ipotetic.

★

Deși fenomenul de mutație constituie un proces natural, caracteristic oricărei evoluții, din cercetările efectuate în ultimii ani de geneticieni s-a ajuns la concluzia că majoritatea mutațiilor, indiferent de cauzele care le generează, au un rol negativ în procesul de dezvoltare a organismului respectiv. Astfel, din studiile făcute asupra porumbului și a altor cereale, rezultă că, în medie, abia o mutație din 400 are un rol pozitiv, respectiv duce la o îmbunătățire a randamentului la hectar. La orz, de exemplu, un grup de oameni de știință din Suedia au constatat că abia o mutație la o mie prezintă caracter pozitiv.

La om, pînă în prezent se cunosc peste 3 000 de afecțiuni ereditare diferite ca efect al mutagenezei. Din punct de vedere istoric, prima afecțiune ereditară descoperită a fost alcaptonuria, în anul 1902 în Anglia; aceasta constă din imposibilitatea organismului de a transforma alcaptonul în bioxid de carbon și apă, datorită lipsei unei enzime. O altă afecțiune genetică care apare cu o frecvență medie de 1 la 20 000 este albinismul. Acesta constă din lipsa de pigmentație a pielii, a părului sau a irisului și este provocată de lipsa unei enzime care în mod normal transformă tirosina în dihidroxilfenilalamină, și pe aceasta într-un pigment brun ce colorează țesuturile periferice ale organismului.

O afecțiune de origine genetică ce a fost mult discutată în ultimul timp este fenilcetonuria, care apare cu o frecvență variind între 1 la 10 000 și 1 la 20 000 la noii născuți. Această afecțiune care se manifestă printr-o întîrziere mintală se datorește unei enzime care oxidează fenilalamina în tirosină. În lipsa enzimei respective fenilalamina este transformată în acid fenilpiruvic, care apare în cantități foarte mari în urina celor care prezintă fenomene puternice de întîrziere mintală.

Toate afecțiunile genetice enumerate, precum și altele de asemenea îndeajuns de frecvente, ca hemofilia, gamaglobulinemia, galactosenia și mongolismul, la care recent s-a mai adăugat și sindromul XYY (copii ai căror tați avînd un număr anormal de cromozomi de sex prezintă caractere agresive sau criminalistice) constituie în ultimă analiză efectul unor procese de mutageneză pentru care oamenii de știință se străduiesc să depisteze cauzele și să combată efectele.

Este de menționat că din cercetările efectuate pînă acum a rezultat faptul că o substanță de o compoziție dată în cazul în care are o acțiune mutagenă, ea nu se manifestă într-un singur mod, respectiv nu provoacă o tulburare specifică: astfel, o aceeași substanță, în funcție de doza de administare, de perioada în care a fost administrată și probabil și de o serie de factori genetici specifici organismului, la care a fost administrată poate duce la tulburări din cele mai diferite. Acest fenomen este determinat de faptul că un mutagen chimic poate ataca una sau mai multe baze nucleotide din molecula acidului dezoxiribonucleic, dar bazele nucleotide atacate pot fi în oricare din genele oricărui cromozom. Întrucît cromozomii și genele respcetive controlează formarea zecilor de mii de enzime din organism, o modificare a numai uneia din bazele nucleotide poate duce practic la un număr de efecte egal cu numărul de bază nucleotide ce pot fi modificate. Acest fenomen complică și mai mult posibilitățile de investigare în domeniul mutagenezei, deoarece urmărirea unui anumit efect într-un anumit mediu înconjurător devine insuficientă.

Toate aceste aspecte au determinat pe unii oameni de știință să caute metode de investigare mai generale, care să reflecte apariția unor mutageni chimici noi într-un anumit mediu înconjurător dat. În cadrul acestor metode s-a propus, de exemplu, studierea evoluției raportului dintre sexe la noii născuți. În S.U.A., acest raport este de 105 bărbați la 100 femei și o modificare a acestui raport se apreciază că poate fi determinată de apariția unui nou mutagen chimic.

Din cercetările efectuate a rezultat că, din punct de vedere biologic, în perioada prenatală, contrar mentalității generale, sexul slab este cel masculin și că pentru menținerea unui raport de naștere 105%, raportul la embrion trebuie să fie minimum de 120%, întrucît embrionii masculi fiind mult mai vulnerabili, numărul de avorturi este proporțional mai mare decît la embrionii femeie. La apariția unui mutagen chimic nou în mediul înconjurător, efectul acestuia se va reflecta în principal asupra embrionilor masculi a căror sensibilitate biologică este mai mare, provocînd astfel un număr mai mare de avorturi pentru embrionii de sex masculin în comparație cu cel existent și modificînd astfel raportul dintre cele două sexe. Deși această metodă a început să fie recunoscută de majoritatea oamenilor de știință ca obiectivă, în aplicarea ei trebuie făcute unele corecții determinate de o serie de factori negenetici, ca vîrsta părinților, starea economică a familiei, medicamentele consumate în timpul sarcinii și altele.

O altă metodă apreciată în mod rațional a fi mai precisă, deși este mult mai laborioasă și mai costisitoare, constă în efectuarea de analize chimice ale sîngelui unui mare număr de noi născuți, în vederea depistării unor proteine anormale și a altor substanțe cu un rol fiziologic important. Din sîngele din cordonul ombilical al noilor născuți cu ajutorul unor astfel de analize pot fi determinate circa 10 proteine diferite cu funcții biologice importante, care pot da indicații privind apariția unor noi fenomene de mutageneză. Pentru a se putea trage însă pe această cale unele concluzii reale, numărul de noi născuți la care trebuie efectuate astfel de determinări trebuie să fie de minimum 100 000, dată fiind frecvența relativ rară de anomalii genetice. Pînă în prezent, o astfel de acțiune pe scară largă nu s-a putut organiza în S.U.A.; trei centre mari de cercetări, și anume Colegiul de Medicină Albert Einstein, Institutul Național de Sănătate și Fundația Națională de Tulburări Neuromusculare în colaborare cu peste 20 de spitale concentrate, în special, în New York au organizat analizarea proteinelor din sînge la circa 6 000 copii anual. În cadrul acestor analize se urmăresc gamaglobulinele, ceruloplasmina, transferinele, precum și inhibitorii de α-1-tripsină și de C'-esterază.

A trece în revistă o problemă atît de importantă pentru viitorul omenirii limitîndu-ne numai la enumerarea principalelor dificultăți de investigare înseamnă a lăsa cititorului impresia că

activitatea de cercetare a oamenilor de știință s-a limitat în acest domeniu numai la găsirea unor metode de investigare din ce în ce mai precise, și nu la studierea efectivă a activității mutagene a unor compuși chimici chiar cu metodele mai puțin precise de care dispune știința contemporană în prezent. De aceea, se consideră necesară o enumerare cîtuși de succintă a rezultatelor obținute pînă acum asupra cercetărilor cîtorva clase principale de produse chimice la care se presupune existența unei oarecare activități mutagene [7].

Din acest punct de vedere, de o atenție deosebită s-au bucurat antidăunătorii folosiți în agricultură. Din cercetările efectuate a rezultat, de exemplu, că hidrazida maleică folosită ca inhibitor de creștere în multe culturi de cereale are o activitate mutagenă în celulele de la vîrful rădăcinilor unor plante, activitatea mutagenă la animale neputînd fi însă dovedită. Spre deosebire de aceasta, captanul, un puternic fungicid larg utilizat în agricultură, prezintă o activitate mutagenă atît la unele microorganisme, cît și la șoareci și în culturi de țesuturi umane. O serie de sterilizanți ai insectelor, ca trietilenfosforamida (TEPA) și trietilenmelamina (TEM), care sînt utilizate și ca medicamente anticanceroase, precum și ca agenți de alchilare în industria chimică, au o acțiune mutagenă puternică atît pe animalele de laborator cît și în culturile de țesuturi umane.

Din grupa medicamentelor cu acțiune tranchilizantă s-a studiat acțiunea clordiazepoxidului (librium) și diazepamului (valium), constatîndu-se că aceste produse produc modificări ale cromozomilor în culturile de leucocite umane. Alte cercetări au dus inițial la concluzia că și cloropromazina are efecte similare. Aceste rezultate, care au stîrnit în anul 1967 o mare senzație, nu au putut fi reconfirmate de cercetările efectuate mai recent asupra unor cazuri clinice. O altă clasă de medicamente la care se întrevede posibilă o activitate mutagenă este cea a antidepresivilor derivați ai hidrazinei, cum sînt izocarbazida (Marplan) și nialamida (Niamida). Din cercetările efectuate pînă în prezent rezultă că aceste produse reduc activitatea biologică a acidului dezoxiribonucleic, însă o creștere a incidenței distrugerii cromozomilor la bolnavii care consumă aceste produse nu s-a observat.

Din domeniul antibioticelor, cloramfenicolul s-a bucurat de cea mai mare atenție din partea cercetătorilor. Din studiile efectuate rezultă că acest antibiotic produce modificări de cromozomi în culturile de celule de măduvă osoasă umană, precum și în culturile de limfocite. Alte antibiotice cercetate care au dovedit o activitate mutagenă sînt antineomicina D, daunomicina și nogalamicina. Cercetările axate pe determinarea activității mutagene a penicilinei și a tetraciclinei nu au demonstrat o astfel de acțiune la aceste produse.

Agenții de alchilare constituie o altă importantă grupă de produse a căror activitate mutagenă a fost intens cercetată. Printre produsele pentru care s-au efectuat cele mai numeroase testări figurează trietilenmelamina (TEM), trietilentiofosforamida (Tio-TEPA), dimetilsulfatul, dietilsulfatul, metilmetansulfonatul, etiletansulfonatul etc., toate aceste substanțe dovedind o activitate mutagenă destul de intensă la bacterii, virusuri, ciuperci, precum și la plante superioare. Această activitate este explicată prin alchilarea guaninei, adeninei sau citosinei din acidul dezoxiribonucleic.

Un alt agent industrial de alchilare care stă în atenția cercetătorilor este N-metil-N′-nitro-nitrozoguanidina (MNNG), care s-a dovedit a avea o activitate mutagenă intensă la multe specii de bacterii.

Solvenții industriali constituie un domeniu în care în prezent se desfășoară intense cercetări privind activitatea mutagenă, în cadrul clinicilor Universității din Toronto, Canada, ca urmare a unor modificări de cromozomi descoperite recent la un grup de băieți în vîrstă medie de 14 ani, care în mod accidental au inhibat cantități relativ mari de solvenți din clasa hidrocarburilor și a solvenților clorurați.

O clasă de produse a cărei activitate mutagenă este, de asemenea, intens cercetată o constituie medicamentele anticanceroase. Dintre acestea, 6-mercaptopurina și bisulfanul reacționează în mod caracteristic ca agenți de distrugere a cromozomilor și, ca urmare, ca agenți de reducere a proliferării celulelor canceroase. Thio-TEPA, lansat ca medicament anticanceros în anul 1959 de laboratorul Lederle, prezintă pe animale, de asemenea, o activitate mutagenă. Activități similare prezintă pe animale și derivații azot-iperitei. Ținînd seama de obiectivul major al acestor produse, și anume acela al combaterii cancerului, unii specialiști apreciază că, cu toate aceste neajunsuri, aceste medicamente pot și trebuie administrate, în timp ce alții apreciază că în cazul pacienților tineri administrarea de mutageni, chiar dacă duce la vindecarea pacienților pot produce tulburări genetice urmașilor acestora, recomandînd în această situație multă prudență la administrarea lor. În această situație se află și metotrexatul folosit în tratamentul psoriasisului.

Un alt medicament anticanceros derivat al acridinei, cunoscut sub denumirea ICR 170, coloranții pe bază de acridină, precum și substanțele antiseptice pe aceeași bază, ca acriflavina, proflavina și 5-aminocridina, posedă proprietăți mutagene față de unele microorganisme și față de multe specii de plante superioare.

O categorie importantă de produse la care s-au verificat proprietățile mutagene o constituie ingredientele și adjuvanții alimentari. Nitritul de sodiu este studiat din acest punct de vedere de peste 15 ani. Încă din anul 1953 un grup de oameni de știință de la Universitatea din Columbia au descoperit dezaminarea oxidativă a ademinei, guaninei și citosinei cu ajutorul acidului azotos provenit prin hidroliza nitritului de sodiu, iar în anul 1958 un grup de oameni de știință de la Institutul Max Planck au dovedit activitatea mutagenă a acidului azotic la o serie de virusuri și bacterii. Mai recent, un grup de cercetători de la Institutul de Genetică Animală de la Universitatea din Edinburgh au ajuns la concluzia că acidul este mutagen la un *p*H egal sau mai mic decît 5. Pe baza acestor date, în unele cercuri de specialiști circulă opinia că este indicată renunțarea la utilizarea nitritului de sodiu în industria mezelurilor, întrucît acesta ar putea provoca tulburări care să ducă la apariția unui cancer la stomac.

O vie dispută științifică se desfășoară acum în Statele Unite cu privire la activitatea mutagenă a ciclamaților, folosiți pe scară largă ca agenți de îndulcire lipsiți de calorii. În anul 1968, circa 150 mil. locuitori, reprezentînd aproximativ trei pătrimi din întreaga populație a Statelor Unite, au consumat circa 7 000 t de ciclamați sub formă de băuturi răcoritoare, prăjituri, dulciuri etc. Cercetările efectuate de FDA (Food and Drug Administration) și publicate în revista Medical World News din 15 noiembrie 1968 conchid că produsele rezultate prin metabolizarea ciclamatului în organismul uman și în special ciclohexilamina, aduc modificări în ceea ce privește numărul de cromozomi în celulele germinale ale șoarecilor. Cercetătorii de la Laboratorul Abbott care au urmărit timp de 25 de ani toxicitatea ciclamaților contestă activitatea mutagenă a acestor produse la om pe baza unor lucrări recent elaborate în colaborare cu Institutul de Patologie Experimentală și Toxicologie, care au efectuat timp de 7 luni cercetări pe 32 de deținuți voluntari, cărora li s-au dat zilnic în hrană 10 g de ciclamat. În urma acestui test s-a constatat că procentul de leucocite cu cromozomi distruși, și anume 1—2%, este identic ca și la lotul-martor. Întrucît și în fața acestor probe cercetătorii de la FDA nu au renunțat la ipoteza mutagenității ciclamaților la om, grupe mari de cercetători aparținînd Laboratorului Național de la Oak Ridge, Fundației Worcester pentru biologie experimentală și Colegiului Medical din Albany au reluat în studiu această problemă.

Un compus intens suspectat de activitate mutagenă și pentru care cercetările desfășurate de-a lungul a două decenii atît în Europa cît și în S.U.A. nu au putut duce pînă în prezent la o concluzie certă, este cofeina. Activitatea mutagenă a cofeinei la o serie de bacterii și fungi a fost descoperită încă din anul 1948 în S.U.A. și în Suedia. Cercetări mai recente efectuate în Australia și în R. F. a Germaniei au dus la concluzia că acest produs are o activitate mutagenă asupra unor plante, precum și în culturile de țesuturi umane. Toate încercările de a dovedi însă activitatea mutagenă a cofeinei la mamifere în vivo nu au confirmat ipoteza mutagenității cofeinei la om. Mai mult chiar, din cercetările efectuate în anul 1968 la Universitatea din Heidelberg s-a ajuns la concluzia că acest produs nu prezintă o activitate mutagenă asupra celulelor germinale ale șoarecilor chiar în cazul administrării unor doze mult mai mari decît cele ce se ingerează de către oameni prin consumul de cafea și ceai. Cu toate acestea, pentru numeroși oameni de știință aceste rezultate nu sînt concludente, cofeina continuînd să rămînă suspectă. După părerea acestora, deși cofeina ca atare ar putea să fie total lipsită de activitate mutagenă directă la om, ea inhibă regenerarea acidului dezoxiribonucleic modificat de acești agenți mutageni sau de radiații printr-un proces de inhibare a formării unor enzime ce apar în mod natural în asemenea situații. Și această ipoteză confirmată pe culturi de țesuturi umane este însă controversată.

Alarmați de efectele economice pe care le-ar putea aduce în vînzarea cafelei descoperirea activității mutagene a cofeinei, producătorii de cafea din S.U.A. au creat în anul 1967 o aso-

ciație (National Coffee Association) care a inițiat, de asemenea, o largă acțiune de cercetare. După un an și jumătate de activitate, aceștia afirmă că, după încercările efectuate, reproducem textual — „nu credem că cofeina ar avea o asemenea activitate în organismul uman".

În mod cu totul intenționat, s-a considerat că exemplul cofeinei trebuie să fie cel din urmă, pentru a lăsa cititorului alături de aroma plăcută a cafelei și o imagine cît mai corectă a stadiului actual al metodelor de investigare create pentru desfășurarea cercetărilor și a eforturilor depuse de unii oameni de știință din numeroase țări în elucidarea unor probleme de o importanță atît de mare pentru viitorul întregii omeniri. Privită în timp, problema studierii influenței agenților chimici din mediul înconjurător asupra evoluției vieții oamenilor, trebuie considerată abia la început. Părerea multor oameni de știință este că rezultatele concludente se vor obține chiar peste cîteva decenii, respectiv abia de la sfîrșitul acestui secol care este și sfîrșit de mileniu.

Oricum, este un fapt deosebit de pozitiv că omul reprezentat de data aceasta prin omul de știință a dat încă o dată dovada nobilelor calități cu care este dotat, prin orientarea eforturilor de cercetare asupra unor probleme aparent lipsite de importanță, dar de a căror rezolvare depinde evoluția biologică a vieții, a întregii omeniri.

Cercetările din acest domeniu dovedesc, de asemenea, existența unui înalt grad de dezvoltare a gîndirii oamenilor de știință, care, după părerea noastră, au sesizat în timp util posibilitatea apariției unor condiții noi de evoluție biologică a societății în plină dezvoltare, și care se străduiesc continuu să creeze noi mijloace de investigare și să descopere noi fenomene ale vieții la nivelul intim din interiorul celulei.

Orientarea generală a acestor oameni de știință din diferite țări pe descoperirea celor mai intime fenomene ale vieții și eforturile depuse în ultimii ani în acest domeniu constituie o chezășie a rezolvării cu succes a acestor probleme în viitorul nou prea îndepărtat.

Descoperirea și prevenirea unor malformații la noii născuți; descoperirea unora din cauzele care generează proliferarea celulelor canceroase și combaterea lor, precum și alte descoperiri vor constitui noi dovezi de încredere a oamenilor în om, în omul care a descoperit virusurile și a lichidat o serie de boli virotice cu ajutorul vaccinurilor, în omul care a descoperit microbii și a vindecat o serie de boli microbiene cu ajutorul antibioticelor și sulfamidelor, a omului care a pășit în cosmos, și a omului care vrea să îmbunătățească prin toate mijloacele condițiile de viață ale întregii omeniri, omenire ce așteaptă de la oamenii de știință.

Mutageneza chimică reprezintă incontestabil o treaptă nouă, superioară în procesul de cunoaștere, în care inteligența omenească continuă să pătrundă neîncetat în folosul și spre binele omului. Dacă ne aducem aminte de faptul că de la descoperirea microbilor pînă la combaterea lor sau de la descoperirea radioactivității naturale pînă la punerea în slujba omenirii a uriașelor cantități de energie ce se dezvoltă în procesele de fuziune nucleară nu a trecut mai mult de o jumătate de veac și, dacă mai ținem seama și de ritmul actual de dezvoltare al științei, pășim cu convingerea că mediul înconjurător va deveni în viitorul nu prea îndepărtat un cadru extrem de favorabil nu numai proceselor normale de dezvoltare a vieții, ci unor procese care să dezvolte capacitățile actuale intelectuale și psihice ale omului de azi pentru omul de mîine.

1. * * * Chemicals the worldower. În: Chem. Ind., nr. 28, iul. 1969, p. 932–933.
2. * * * Pattern of Feedstock Consumption in the American Industry. În: Nitrogen, nr. **60**, iul.-aug. 1969, p. 1–6.
3. Plutzer, N. Progress in Polymer Engineering. Industrial. În: Enging. Chem., **61**, nr. 5, mai 1969, p. 10–30.
4. * * * Original concepts reeded by drug industry. În: European Chemical News, **16**, nr. 395, aug. 1969, p. 6.
5. * * * Forescasting the Technology of the 1970's. În: Chem., Eng., **76**, nr. 1, 1969, p. 88–108.
6. Horward, J. Sanders. Chemical Montagnes. În: Chem., Enging., News, **47**, nr. 21, mai 1969, p. 50–71.
7. Horward, J. Sanders. Chemical Montagnes. În: Chem. Enging. News, **47**, nr. 23, iun. 1969, p. 56–68.

★ ★ ★

Un nou procedeu a fost pus la punct în S.U.A. de către Tyco Laboratories privind reducerea poluării aerului cu SO_2, obținîndu-se, în același timp, acid sulfuric și acid azotic.

Gazele reziduale cu un conținut mai mic de 0,3% SO_2 la 150°C sînt trecute mai întîi printr-un ciclon de desprăfuire, apoi sînt amestecate în reactor cu oxizii de azot ce se recirculă, unde timpul de retenție nu depășește 2 s. Amestecul de gaze format din NO_2, NO și SO_3 este spălat într-o coloană cu umplutură cu acid sulfuric. În continuare, acidul sulfuric este stripat de oxizii de azot, reținuți o dată cu SO_3, care apoi sînt absorbiți în apă cu formarea acidului azotic.

Pe baza experimentărilor în pilot, s-a întocmit un studiu economic care a scos în evidență avantajele procedeului ce urmează a fi aplicat într-o instalație industrială. Drept materie primă se vor folosi gazele de la o termocentrală cu o putere instalată de 800 MW, capacitatea de producție fiind de 38,8 t/h H_2SO_4 100% ca acid de 80% și 5,2 t/h HNO_3 100% ca acid de 52%.

★

În U.R.S.S., la NJUJF, s-a pus la punct o metodă nouă pentru fabricarea acidului sulfuric, cunoscută sub numele de procedeul CO, derivat de la cuvintele rusești pentru „tratament uscat". Lucrările de cercetare efectuate la început în anul 1958 într-o instalație-pilot cu o capacitate de 5 t/zi acid, construită în cadrul uzinei de la Ordzhonikidze—Caucaz, au furnizat datele necesare montării unor instalații mai mari. Astfel, la aceeași uzină s-au realizat două unități de 150 t/zi acid sulfuric, una lucrînd după procedeul clasic, iar cealaltă după procedeul nou CO, care, prin comparație, au demonstrat avantajele metodei noi.

Deosebirea esențială între cele două procedee consta în aceea că se elimină faza de spălare—uscare a gazelor de SO_2, acestea după o desprăfuire uscată într-un electrofiltru trec direct în convertizor. În felul acesta se reduce cu 25% consumul de energie electrică, cu 50% cel de apă, iar productivitatea crește cu 25%. În consecință, costurile de fabricație scad cu 20%.

În prezent, în U.R.S.S. sînt în construcție două noi uzine, care aplică noul proces, una cu o capacitate de 200 t/zi H_2SO_4 MH pe o linie de fabricație, și alta de 500 t, folosind ca materie primă piritele.

★

În R. S. F. Jugoslavia, la Celje—Slovenia, a început construirea în luna iulie a anului 1969 a unei fabrici de bioxid de titan după licență franceză, avînd o capacitate de 20 000 t/an. Punerea ei în funcțiune este prevăzută pentru anul 1971 și va costa 24 mil. dolari. Uzina se va realiza cu ajutorul Republicii Democrate Germane, care, prin întreprinderea VVB Lacke und Farben, contribuie la finanțarea cu 49%.

★

În R. S. Cehoslovacă, la Kralupy, lîngă Praga, se construiește o fabrică de polistiren cu o capacitate de 42 000 t/an. Aceasta se realizează cu ajutorul tehnic al Societății franceze Litwin și va costa 10 mil. franci.

★

La universitatea din Toronto—Canada—s-a realizat o nouă metodă de fixare a azotului atmosferic la presiunea și temperatura normală, folosind un catalizator pe bază de ruteniu, despre care nu s-au dat amănunte. Se menționează că rezultatele obținute, într-o instalație experimentală au fost bune, studiile continuîndu-se pe linia reducerii prețului de cost al catalizatorului, care este foarte scump.

★

În prezent, în R. S. Cehoslovacă, la Zaluzi, este în construcție o instalație pentru producerea gazelor de sinteză necesare unei fabrici de amoniac și alta de metanol, bazată pe gazei-

ficarea produselor petroliere grele.
Instalația, formată din șase unități, fiecare avînd o capacitate de 255 000 m^3 gaze/zi, va lucra după procedeul Shell de oxidare parțială cu oxigen și vapori de apă la circa 30 ata, fără catalizatori. Desulfurarea gazelor rezultate se realizează după metoda BASF, numită Alkazid, cu ajutorul soluțiilor apoase de săruri alcaline ale unor aminoacizi, care permit solubilizarea selectivă a H_2S concomitent cu hidroliza COS la H_2S. Apoi, hidrogenul sulfurat se prelucrează la sulf într-un sistem Claus modificat.
Instalația se realizează cu ajutorul unei firme vestgermane și urmează să intre în producție în anul 1970, fiind cea mai mare de acest fel.

★

În U.R.S.S., la Novgorod, este în construcție un combinat de îngrășăminte cu azot ce se realizează cu ajutorul tehnic din R. S. Cehoslovacă. Fabrica de amoniac cu trei linii de fabricație identice de 200 t/zi a început să producă din luna mai a anului 1969, pe una din linii obținîndu-se apă amoniacală ce se va folosi ca atare. De asemenea se fac pregătiri pentru darea în funcțiune și a fabricii de uree, unde s-a terminat deja montarea utilajelor.

★

În R. P. Bulgaria, la Stara Zagora, a intrat în producție în semestrul II 1969 o fabrică ce produce anual 15 000 t caprolactamă. Aceasta s-a realizat cu asistența tehnică și cooperare cu U.R.S.S., R. S. Cehoslovacă și Republica Democrată Germană.

★

În cadrul complexului de îngrășăminte complexe de la Sète—Franța, s-a construit un coș de 40 m pentru evacuarea gazelor reziduale rezultate în procesul de fabricație, construit în întregime din materiale plastice armate cu fibre textile. Cele trei elemente din care este format se montează la sol, două din ele au o lungime de 16 m și un diametru interior de 1 m, iar al treilea o lungime de 8 m și un diametru de 0,8 m și cîntăresc la un loc 2 000 kg. Avantajele pe care le prezintă constau în excelenta rezistență la tracțiune și șoc, flexibilitate mare și o bună rezistență la vibrații și la atacul chimic al gazelor și agenților atmosferici.

★

În S.U.A., la Porte (Texas), a început construirea unei noi unități pentru fabricarea acetatului de vinil monomer, avînd o capacitate de peste 140 000 t/an. Această uzină, cea mai mare de acest fel din lume, este prevăzut să fie terminată la începutul anului 1970. Instalația aplică metoda în fază de vapori brevetată de USI, ca materie primă utilizîndu-se etilena, care este mult mai ieftină decît acetilena. Noua fabrică este amplasată în apropierea unui alt complex petrochimic ce furnizează polietilena. O parte din acetatul de vinil monomer va servi la obținerea copolimerului etilenă-acetat de vinil.
Cererea mondială de acetat de vinil este mult stimulată de extinderea folosirii derivaților acestuia, ca: acetatul de polivinil, aceto-clorura de vinil, alcoolii polivinilici și rășinile acetal.
Producția americană actuală de acetat monomer este de ordinul a 360 000 t/an, urmînd să ajungă pînă la sfîrșitul anului 1970 la circa 500 000 t.

★

La Porto Marghera, în Italia, este în construcție o uzină ce va produce circa 58 000 t/an percloretilenă, pe baza procedeului Scientific Design. Ca materie primă se vor folosi propilena și dicloretilena.
Același procedeu poate fi utilizat și la producerea tetraclorurii de carbon, instalații similare fiind în funcțiune în Franța, Japonia, Australia, Noua Zeelandă.

★

BASF realizează în cadrul complexului de la Ludwigshafen, R. F. a Germaniei o unitate ce va produce anual 24 000 t etilendiamină, pornind de la etanolamină. S-a folosit această materie primă în locul dicloretanului, pentru a elimina problema apelor reziduale ce rezultă în cantitate mare. Etanolamina, materie primă, rezultă într-o instalație din cadrul aceluiași complex.

★

În S.U.A., în jurul lacului Great Salt Lake, este în construcție prima unitate din cadrul unui complex privind valorificarea chimică a acestuia, și anume o instalație de electroliză care va produce anual 45 000 t magneziu metal și 81 000 t clor lichid. Aceasta costă 70 mil. dolari și va începe să producă în anul 1971. De asemenea, aici se vor produce și 400 000 t clorură de magneziu, 240 000 t sulfat de potasiu, 150 000 t sulfat de sodiu, 1 mil. t clorură de sodiu, plus compuși de litiu (5 000 t clorură de litiu) și 2 000 t brom. La electroliza clorurii de magneziu se vor folosi celule de tip Dow Chemical.

★

Un nou catalizator pentru fabricarea acidului azotic fără a fi nevoie de platină a fost pus la punct în S.U.A. de Societatea C. I. Girdler. Nu au fost publicate date în legătură cu compoziția acestuia; se știe numai că experimentările efectuate timp de doi ani în instalația de la Pryor cu o capacitate de 180 t/zi acid au dus la rezultate foarte bune. S-a constatat că după 12 luni de folosire continuă activitatea sa nu s-a schimbat, conversia amoniacului la oxizi de azot fiind de peste 94%. Pe lîngă avantajele arătate, noul catalizator revine la un preț de cost mult mai scăzut și nu necesită platină.
O instalație de 90 000 t/an acid azotic este în funcție folosind acest catalizator, iar o serie de alți producători sînt în tratative pentru a-l introduce în alte unități.

★

În anul 1970 urmează să intre în producție, la Cherklassy, U.R.S.S., o mare fabrică de amoniac ce va produce pe fiecare din cele două linii de fabricație cîte 600 t/zi amoniac. La obținerea gazelor de sinteză se va aplica metoda de reformare cu vapori Foster Wheelern, iar la conversie — procedeul Grande Paroisse. Fabrica de uree cu o capacitate anuală de 340 000 t va lucra după metoda Toyo Koatsu cu reciclare totală.

★

În R. S. F. Jugoslavia au fost date în funcțiune primele unități din cea de-a doua etapă de dezvoltare a complexului de la Pancevo, construite cu asistența Societății Chemico, și anume fabrica de acid azotic cu o capacitate de 500 t/zi și cea de uree de 330 t/zi. În curînd, urmează să producă și instalația de amoniac ce va da zilnic 330 t ape amoniacale și cea de azotat de amoniu, care va ridica producția totală de nitrocalcar la 1 750 t/zi.

★

În cadrul fabricii de la Paulsboro—New Jersey, de capacitate 700 t/zi acid sulfuric, care urmează să intre în funcțiune în iunie 1970, se va aplica pentru prima oară la scară industrială procedeul Wellman—Lord de recuperare a bioxidului de sulf din gazele reziduale. Acesta se bazează pe absorbția chimică a SO_2 într-o soluție de săruri, care, după desorbție, se recirculă. Se apreciază că SO_2 poate să scadă în gazele reziduale la sub 500 p.p.m.

★

Producția de bioxid de titan a Franței este prevăzut a crește în anul 1970 cu încă 14 000 t, prin măririle care vor avea loc în cadrul uzinelor de la Thann și Le Havre, care vor produce 18 000 t/an, respectiv 56 000 t/an. În ambele cazuri se va aplica procedeul cu sulfat.

★

În Austria în prima jumătate a anului 1972, în cadrul uzinei de la Lannach urmează să intre în funcțiune o mare instalație de desulfurare a gazelor de rafinărie. Pentru obținerea sulfului se va aplica procedeul Claus, capacitatea de producție fiind de 12 t/zi.

★

În cadrul rafinăriei de la Szony, R. P. Ungară, s-a construit o instalație pentru recuperarea sulfului, avînd o capacitate de 4 800 t/an. Întreg echipamentul a fost furnizat de Uniunea Sovietică.

▲ ▲ ▲

• DOUCMENTARE • DOCUMENTARE •

CHIMIE FIZICĂ. CINETICĂ. CATALIZĂ

Presiunea vaporilor saturați și parametrii critici ai clorurii de aluminiu. Pe clorură de aluminiu anhidră dublu sublimată în vid la 185—190°C, în prezență de granule de Zn sau de șpan de Al, se determină valorile densității vaporilor și lichidului în intervalul 214—354°C. La temperaturi apropiate de domeniul critic datele obținute diferă de cele din literatură. Se determină, de asemenea, tensiunea, de vapori a lichidului în intervalul 194—353°C, obținîndu-se pentru ecuația 1 gp (mm Hg) $= b_0 + b_1 \cdot \frac{10^3}{T}$, valorile $b_0 = 7{,}220$ și $b_1 = -1{,}835$. Parametrii critici sînt $t_c = 352{,}5$°C, $P_c = 27$ kg/cm², $P_c = 0{,}510$ g/cm³.

Denisova, N. D., Baskova, A. P. J. Fiz. Him. **43**, nr. 9, sept. 1969, p. 2 353—2 354.

Utilizarea analizei termice diferențiale pentru măsurări cinetice la reacții la presiune înaltă. Se descrie o aparatură destinată măsurărilor de analiză termică diferențială la presiune înaltă. Aparatura constă din celula de reacție (diametrul interior 6 mm, grosimea pereților 3,5 mm) din oțel înalt aliat, prevăzută cu toate anexele necesare lucrului pînă la 2500 at, printre care un termoelement cromel-alumel rezistent la presiune și cu răspuns rapid, din dispozitivul de obținere și umplere cu amestec de reacție și din dispozitivul de măsură. Pentru prelucrarea datelor de reacție se elaborează metode de determinare directă a parametrilor cinetici din curbele de temperatură și transformare pe anumite perioade ale reacției din postcalculul curbelor de transformare din date experimentale. Ambele metode sînt aplicate la determinarea cineticii polimerizării etilenei la presiune înaltă.

Szabo, J., Luft, G., și Steiner, Er. Chem. Ing. Tech. **41**, nr. 18, sept. 1969, p. 1 007—1 014.

Evaluarea termodinamică a proceselor chimice. Adîncindu-se utilizarea principiului al doilea al termodinamicii în evaluarea energetică a proceselor chimice și completînd considerentele cantitative uzuale cu altele calitative, se obține o imagine mai completă a domeniului transformărilor de energie ce însoțesc procesele chimice. Se folosesc, — în cadrul diagramei Sankey a fluxurilor de energie, — noțiunile de exergie (partea de energii transformabile după dorință — de exemplu: energiile electrice, cinetică, mecanică potențială etc.) și energie (balanța, de exemplu, energia internă a mediului). Se definesc, funcția de mărimea și locul în care apar ireversibilitățile și în funcție de aceasta, o eficiență exergetică a procesului. Aceste noțiuni sînt exemplificate pe analiza energetică a unor procese chimice: procese simple endo- sau exoenergetice (arderea calcarului, respectiv reacția $H_2 + {}^1/_2 O_2$), procese exoenergetice cu adaos de energie (reacția $C + O_2$) și se dau exemple pentru diagrame calitative de flux de energie (procedeul Solvay pentru sodă, cuptoare de clincher, obținerea zahărului din sfeclă).

Rant, Z., Chem. Ing. Tech., **41**, nr. 16, aug. 1969, p. 891—898.

Cîteva particularități ale descompunerii peroxidului de *terț*-butil la presiune. Se studiază influența presiunii (pînă la 4000 at) asupra descompunerii peroxidului de *terț*-butil în soluție de *n*-heptan în intervalul 125—155°C. Produșii de reacție, determinați cromatografic, constau din metil-etilcetonă, acetonă, alcool *terț*-butilic și un produs care poate fi metil-*terț*-butileter sau oxidul izobutilenei. În domeniul de presiuni și de temperaturi considerat, constanta de viteză a reacției de descompunere scade cu presiunea și crește cu temperatura. Pe măsura ridicării temperaturii volumul de activare scade. Energia de activare a reacției de descompunere crește pe măsura ridicării presiunii de la circa 36 kcal/mol la presiune atmosferică la circa 39,5 kcal/mol la 2000 at și la 41 kcal/mol la 4000 at. Se discută, de asemenea, influența presiunii și temperaturii asupra raporturilor molare ale produșilor de descompunere.

Okunevici, A. S., Sanoilov, S. M., Monastirski și V. N., J. Fiz. Him., **43**, nr. 9, sept. 1969, p. 2 265—2 267.

Cinetica descompunerii termice a tetraclorurii de vanadiu. S-a cercetat cinetica descompunerii termice a tetraclorurii de vanadiu în fază lichidă în domeniul temperaturilor cuprinse între 100 și 150°C. Procesul are loc conform reacției: $2\,VCl_{4(l)} \rightarrow 2\,VCl_{3(s)} + Cl_{2(g)}$. Au fost determinate constantele vitezelor de reacție. S-a stabilit că VCl_4 practic lipsită de impurități poate fi păstrată un timp îndelungat fără a interveni pericolul de descompunere. Studiul cineticii descompunerii termice a VCl_4 are o deosebită importanță practică pentru obținerea VCl_3, utilizate drept catalizator în procesele de polimerizare a olefinelor.

Krașennikova, A. A., Furman, A. A., și Kuleașova, A. S., J. Neorg. Him., **14**, nr. 8, aug. 1969, p. 2 019—2 022.

Cinetica și mecanismul reacției germaniului cu acidul clorhidric. Se studiază cinetica reacției germaniului (99,9999%) cu acid clorhidric în domeniul 200—360°C, cu formare de triclorură de germaniu. Prezența cuprului 3 și 30% Cu (în aliaj cu germaniu) reduce considerabil temperatura de începere a reacției (de la 340 la 180°C) și reduce energia de activare de la 23 la 11—12 kcal/mol, indiferent de cantitatea de cupru. Ordinul de reacție (aproximativ 1 față de HCl) nu se modifică. Amestecurile de pulberi Ge—Cu se comportă similar.

Vitezele de adsorbție ale HCl pe Ge fiind mari, se consideră drept treaptă lentă, determinantă de viteza reacției de suprafață, incluzînd ruperea legăturii H—Cl și formarea legăturii Ge—H. Ipoteza este confirmată de efectul cinetic izotopic observat la reacția cu DCl.

Belii, A. P., Gorbunov, A. I. și Goluțov, S. A. J. Fiz. Him., **43**, nr. 8, aug. 1969, p. 2 046—2 049.

Hidrogenarea compușilor nesaturați pe catalizatori de paladiu/polimer. Se studiază comparativ hidrogenarea alcoolului alilic, *o*-nitrofenolului și dimetiletinilcarbinolului pe catalizatori de paladiu depuși pe alcool polivinilic, poliacrilonitril, poliamide, polietilentereftalat. Funcție de natura polimerului, activitatea catalitică scade în ordinea enumerării. Se dau constantele vitezelor de reacție și energiile de activare. Pentru un substrat dat, ordinea vitezelor de reacție este: alcool alilic < metiletiletinilcarbinol < *o*-nitrofenol < dimetiletinilcarbinol. Comparativ cu negrul de paladiu, hidrogenarea cu catalizator de paladiu/polimer este mai rapidă, datorită activării (prin adsorbție) a substanței de hidrogenat.

Tiurenkova, O. A. J. Fiz. Him., **43**, nr. 8, aug. 1969, p. 2 088—2 092.

Dehidrociclizarea *n*-octanului într-o instalație microcatalitică. Raportul celor două reacții paralele posibile la dehidrociclizarea *n*-octanului (formare de *o*-xilen sau de etilbenzen) este studiat într-o instalație continuă obișnuită (10 cm³ catalizator) și într-o instalație microcatalitică (0,1—1,0 cm³ catalizator, impulsuri de 0,4—0,5 mg *n*-octan în curent de heliu 180 cm³/min). Se lucrează la 535°C pe catalizatori Al_2O_3 (77,2%)—Cr_2O_3 (20,3%)—K_2O(2,5%) și catalizator industrial Al_2O_3—MoO_3—K_2O(2,5%). La trecerea de la regimul normal la alimentarea prin impulsuri, cantitatea de stiren din catalizat crește de la 0,5—1% la 11—20%; raportat la fracția C_8 aromatică a catalizatorului, stirenul trece de la 1,3—2,8% la 27,7 (catalizator cu Cr_2O_3) — 66,4% (catalizator cu MoO_3).

Rozengart, M. I., Polinin, V. L., Briuhanov, V. G. și Kazanski, B. A., Dokl. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Him., **187**, nr. 3, iul. 1969, p. 585—588.

INGINERIE CHIMICĂ

Calculul digital al comportării dinamice a reactoarelor chimice tubulare. Se dau ecuații diferențiale consistente și numeric stabile și finite pentru cele mai importante tipuri de reactoare chimice tubulare omogene: reactoare pentru reacții în fază lichidă, reactoare cu retroamestecare, tuburi traversate de gaze fără reacție, reactoare tubulare neizoterme pentru reacții în fază gazoasă. Ca exemplu special se

discută calcularea unui reactor tubular în care se desfăşoară o reacţie foarte rapidă şi puternic exotermă, stabilindu-se profilul staţionar şi fenomenele de transfer, care pot fi estimate cu înaltă precizie, şi timp de calcul relativ redus.

Schuchmann, H., Chem. Ing. Tech., **41**, nr. 15, aug. 1969, p. 868–877.

Transferul termic dintr-un reactor cu agitare în timpul creşterii viscozităţii şarjei. Pe baza studierii dependenţei dintre variaţiile de temperatură ΔT (dintre şarjă aflată într-un reactor cu agitare şi mediul de răcire din mantaua reactorului) a fost stabilită o ecuaţie care descrie condiţia necesară pentru menţinerea temperaturii şarjei în care are loc o reacţie chimică, ale cărei produse duc la creşterea viscozităţii materialului şarjei. Calculul teoretic este ilustrat printr-o serie de exemple. Ecuaţia este utilă pentru proiectarea reactoarelor în care au loc fenomene de tipul celui studiat şi permite adaptarea sistemului de răcire la condiţiile tehnologice de lucru.

Zaloudik, P. şi Hruby, M., Chem. Prûmysl, **19(44)**, nr. 8, aug. 1969, p. 341–346.

Uscătoare industriale – alegere, dimensionare şi costuri. Problemele legate de uscare, întîlnite în mod curent în industrie sînt extrem de variate şi deşi în prezent s-a pus la punct un număr foarte mare de uscătoare, alegerea unui anumit tip care să corespundă cel mai bine pentru un anumit scop, este dificilă.

Articolul descrie uscătoarele cele mai utilizate atît continue, cît şi discontinue, dînd indicaţii asupra dimensiunilor şi investiţiilor necesare.

Clasificînd produsele supuse uscării în patru categorii, se prezintă o metodă de a alege tipul de uscător cel mai adecvat operaţiei respective.

Norden, D. Chem. Process Eng., **50**, nr. 10, oct. 1969, p. 67–80.

Uscare pe site moleculare. Începînd cu anul 1954, cînd s-au obţinut primele cantităţi industriale de site moleculare, pînă în prezent, uscarea pe bază de zeoliţi artificiali sau site moleculare a cunoscut o amploare comparabilă numai cu alte procese unitare, ca, de exemplu, distilarea, care, la vremea lor, au contribuit de asemenea nemijlocit la dezvoltarea industriei petrolului şi chimiei.

Articolul permite să se revadă principalele noţiuni legate de structura şi proprietăţile de uscare ale zeoliţilor. De asemenea, se dau indicaţii asupra produselor chimice care pot fi uscate cu ajutorul sitelor moleculare şi costurile investiţiilor necesare. Ca exemple care să demonstreze calităţile sitelor moleculare sînt citate: uscarea gazelor naturale şi uscarea gazelor brute cracate la o piroliză.

Warrior, J. R. şi Wood, M. J., Chem. Process Eng., **50**, nr. 10, oct. 1969, p. 97–100.

Studiul amestecării fazei solide în aparate secţionate cu strat fluidizat. S-a cercetat timpul de retenţie a particulelor solide în aparate de fluidizare experimentale cu diametrele de 260 şi 1000 mm, secţionate pe verticală prin 3–4 grătare cu secţiunea liberă de 25% şi s-a stabilit că în aceste tipuri de fluidizatoare faza solidă se agită mai intens decît faza gazoasă. Durata de menţinere a catalizatorului în aparate secţionate depinde de distanţa dintre grătare şi de raportul dintre înălţimea stratului şi diametrul aparatului. Rezultatele obţinute pot fi utilizate în lucrările de proiectare ale reactoarelor de fluidizare etajate.

Morina, I. M., Cernişeva, R. K., Gazancianţ, M. G. şi Martiuşin, I. G. Izv. Vîsşih. Uceb. Zawadenii Him. i Him. Tehn., **12**, nr. 5, 1969, p. 664–667.

Optimizarea schemei termice de leşiere a bauxitelor în autoclave. Se propune o nouă metodă de calcul pentru determinarea parametrilor optimi ale schemei de regenerare a căldurii soluţiilor fierbinţi de aluminat, obţinute prin leşierea sub presiune în autoclave. Drept criteriu de optimizare s-a luat preţul de cost minim necesar pentru prelucrarea pulpei brute. Pentru aflarea minimului analitic al acestui preţ de cost a fost găsită corelaţia dintre acesta şi variabilele de optimizare, calculîndu-se apoi minimum funcţiei de mai multe variabile obţinute. Valorile variabilelor, obţinute în urma rezolvării sistemului de ecuaţii, indică condiţiile optime pentru schema tehnologică dată.

Kazakov, V. G., Fiterman, M. I. şi Kuzmin, N. P., Ţvetn. Metalli, **42**, nr. 8, aug. 1969, p. 50–56.

COROZIUNE

Elaborarea unor noi aliaje de plumb pe baza cercetărilor electrochimice privitor la coroziunea plumbului în acid sulfuric. Coroziunea plumbului în acid sulfuric se poate manifesta în două forme diferite, corespunzătoare stărilor activă şi pasivă a plumbului, limite între care se pot manifesta şi diferite forme intermediare de coroziune. S-a stabilit că introducerea unor adaosuri metalice în aliajele uzuale de plumb poate duce la reducerea sensibilă a ambelor tipuri de coroziune, inclusiv a formelor intermediare. O deosebită rezistenţă la coroziune o au aliajele plumbului cu cuprul şi staniul. Din totalitatea aliajelor cercetate, cele mai bune caracteristici anticorosive şi mecanice le au aliajele cu > 99% Pb conţinînd adaosuri de cupru, staniu şi paladiu.

Grafen, H. şi Kuron, D. Wertkstoffe Korrosion, **20**, nr. 9, sept. 1969, p. 749–761.

CHIMIE ANORGANICĂ

Extracţia arsenului şi seleniului din soluţii de acid bromhidric. Se determină coeficienţii de distribuţie ai As(III) (concentraţii de 10^{-5}–10^{-2} M, timp de stabilire a echilibrului sub 15 min) şi Se(IV) (concentraţie 10^{-5} M, timp de extracţie 30 min) între soluţiile de acid bromhidric şi agenţi de extracţie organici (benzen, tetraclorură de carbon, dibutileter, alcool *n*-octilic, dipropilcetonă etc.). În cazul Se(IV), studiul dependenţei coeficienţilor de distribuţie de molaritatea soluţiei de HBr arată scăderea lor pe măsura creşterii concentraţiei în Se, la orice molaritate. Atît din soluţiile de HCl, cît şi de HBr, arsenul şi seleniul se extrag ca As $(Hlg)_3$, respectiv Se $(Hlg)_4$ sau Se_2Br_2.

Kolesnikova, N. M., Iofa, B. Z. şi Nesmeianov, A. N. Izv. Vîsşih. Uceb. Zawadenii Him., i Him Tehn. **12**, nr. 8, aug. 1969 p. 1 023–1 026.

INDUSTRIE ANORGANICĂ

Noi aplicaţii ale P_2O_5. Obţinerea unui acid fosforic de concentraţie cît mai ridicată a impus producătorilor realizarea unor tehnologii adaptate pentru acest scop. Una dintre acestea este şi procedeul ARAD care permite fabricarea unui acid fosforic cu o concentraţie de 95% H_3PO_4, respectiv de 69% P_2O_5. Roca fosfatică este atacată iniţial cu acid clorhidric (reciclu) şi, în continuare, cu acid clorhidric gazos; purificarea acidului fosforic se face prin extracţie cu un solvent organic, care, după spălare cu apă, este concentrat într-un evaporator de 500 t/zi pînă la 69% P_2O_5. Produsul se utilizează la fabricarea superfosfatului triplu (peste 49% P_2O_5), îngrăşăminte complexe de tip 21–53–0 (fosfat de diamoniu), 12–61–0 (monofosfat de amoniu) şi tripolifosfat de sodiu (57% P_2O_5).

* * * Phosphorus Potassium, **42**, iul.–aug. 1969, p. 25–26.

Procedeul de fabricare a acidului sulfuric prin dublă cataliză şi dublă absorbţie. Cheia procedeului o reprezintă îndepărtarea parţială a trioxidului de sulf produs astfel încît echilibrul reacţiei $SO_2 + 1/2O_2 \rightarrow SO_3$ să se deplaseze spre dreapta. Se obţine o conversie înaltă prin introducerea absorbţiei intermediare a SO_3 şi striparea SO_2 dizolvat iniţial în acid sulfuric şi reciclarea lui la soba de sinteză.

În final, cantitatea de acid produsă creşte în timp ce conţinutul de SO_2 în gazele reziduale şi în acidul sulfuric, final, scade. Procedeul solicită suprafeţe mai reduse de transmiterea căldurii ceea ce se traduce prin reducerea costurilor aferente investiţiei respective. În afară de utilizarea gazelor obţinute prin prăjirea sulfului sau piritelor, procedeul se poate adapta şi la folosirea gazelor umede şi a celor rezultate în instalaţii pirometalurgice.

* * * Sulphur, nr. 83, iul.–aug. 1969, p. 31–33.

Procedeul Kowa Seiko pentru prelucrarea cenuşilor de pirită. Spre deosebire de procedeele similare din R.F. a Germaniei, care folosesc clorul pentru prăjirea clorurantă, în acest procedeu japonez s-a folosit cu succes, începînd din 1963, clorura de calciu. Instalaţia care utilizează acest procedeu recuperează, în afară de metalele neferoase respective, şi circa 20 000 t oxid de fier peletizat pe lună. A doua linie, cu o capacitate de 25 000 t/lună, urmează să intre în

funcțiune în decembrie 1969. Costurile pe tona de oxid de fier peletizat se ridică la 11,72 dolari, iar valoarea produselor recuperate (Fe, Cu, Zn, Pb, Bi, Au, Ag) se ridică la 24,45 dolari/t.

* * * Sulphur, **83**, iul.–aug. 1969, p. 34–35.

Nou catalizator fără platină pentru fabricarea acidului azotic. Tehnologia de fabricare a acidului azotic, rămasă practic neschimbată de circa 40 de ani, este pe cale să sufere o modificare prin realizarea unui nou catalizator peletizat care poate să înlocuiască cu succes clasica sită de aliaj platină-rodiu.
Experimentat într-o instalație industrială pe timp de 111 zile, noul catalizator a permis realizarea unei conversii de 94% a amoniacului în HNO_3 fără ca în acest timp să se remarce o scădere în activitatea catalizatorului sau degradarea lui.
Prin introducerea noului catalizator, a cărui viață se estimează la cel puțin 12 luni, în prezent rezultă importante economii la costurile de fabricație și întreținere.

* * * Chem. Eng. News, **47**, nr. 40, 22 sept. 1969, p. 66.

Procedeu de fabricare a fosfatului de amoniu. Ca procedeu tipic pentru atacul rocii fosfatice cu acidul azotic se indică procedeul Uhde-Odda, caracterizat prin următoarele reacții:

Descompunere:

$$P_2O_5 \cdot 3{,}6\ CaO + 7{,}2\ HNO_3 = 2H_3PO_4 + 3{,}6\ Ca(NO_3)_2 + 0{,}6\ H_2O$$

Neutralizare:

$$2H_3PO_4 + Ca(NO_3)_2 + 3{,}4\ NH_3 = CaHPO_4 + 0{,}6(NH_4)H_2PO_4 + 0{,}4\ (NH_4)_2HPO_4 + {}_2NH_4NP_3 + 0{,}6H_2O$$

Conversia azotatului de calciu la azotat de amoniu:

$$2{,}6\ Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O + 5{,}2\ NH_3 + 2{,}6\ CO_2 = 5{,}2(NH_4)NO_3 + 2{,}6\ CaCO_3 + 7{,}8H_2O.$$

Se analizează o serie de aspecte caracteristice procedeului (flexibilitate, valoarea investițiilor, produse secundare, costuri de producție etc.). Se compară performanțele acestui procedeu cu celelalte procedee similare (descompunere mixtă, atac cu acid sulfuric etc.).

* * * Phosphorous Potassium, nr. 42, iul.–aug. 1969, p. 27–32.

Privire asupra industriei îngrășămintelor în Spania. Totalizînd la sfîrșitul anului 1968 o capacitate de 436 000 t/an azot, industria spaniolă de îngrășăminte a făcut în ultimii ani progrese rapide în adoptarea unor tehnologii moderne și trecerea la realizarea unor capacități mari. La sfîrșitul anului 1971 se anticipează că vor fi puse în funcțiune instalații noi cu o capacitate totală de peste 500 000 t/an azot. În cadrul articolului se tratează principalele linii de dezvoltare a producției cu menționarea celor mai importante societăți și organizații care se ocupă cu producția și desfacerea îngrășămintelor. Un loc important îl ocupă modul cum se utilizează îngrășămintele în Spania, precum și participarea acestei industrii la comerțul mondial.

* * * Nitrogen, **61**, sept.-oct. 1969, p. 27–33.

ÎNGRĂȘĂMINTE

Obținerea și proprietățile îngrășămintelor pe bază de uree și fosfor. În vederea simplificării procedeului de obținere a îngrășămintelor concentrate de azot-fosfor s-a cercetat procesul de neutralizare a amoniacului din ureea topită cu anhidridă fosforică solidă. Folosind o topitură de uree cu concentrația de 50–60% și efectuînd neutralizarea la temperaturi de 110–115°C, se obține în final un produs solid, care conține 41,75% N_{tot} și 15,0% P_2O_5. Îngrășămîntul obținut se caracterizează printr-o bună solubilitate în apă și stabilitate la depozitare, iar prin conținutul de substanțe nutritive se încadrează în categoria îngrășămintelor superioare.

Ganz, S. N., Karcevski, A. V., Braghinskaia, R. I., Petuhova, E. D. și Iarovaia, L. G., Izv. Vîssih. Uceb. Zawadenii Him. i Him. Tehn. **12**, nr. 5, 1969, p. 610–612.

METALE NEFEROASE ȘI RARE

Caracteristicile prăjirii reducătoare magnetizante a ilmenitului rutilizat. Prăjirea reducătoare magnetizantă a ilmenitului rutilizat (cu un conținut de 65,0% TiO_2 și 28,5% Fe_2O_3) s-a efectuat la temperaturi pînă la 800°C, în curent de gaz de generator, și la temperaturi pînă la 700°C în atmosferă de hidrogen. Reducerea în condiții optime a ilmenitului cu formare de magnetit are loc la temperaturi de 600–700°C în hidrogen și de 500–600°C cu gaz de generator, constatîndu-se o creștere bruscă a susceptibilității magnetice a materialului datorită formării magnetitului. Paralel cu formarea magnetitului are loc însă și un proces secundar, datorită reacției dintre oxizii de fier și bioxid de titan, care duce la formare de ilmenit și la scăderea caracteristicilor magnetice ale produsului de prăjire. Din acest motiv se recomandă efectuarea reducerii într-un timp scurt (3–5 min.).

Komarov, O. K. Izv. Acad. Nauk S.S.S.R., Metalli, nr. 4, iul.–aug. 1969, p. 47–51.

Căile de perfecționare a producției de plumb. În vederea îmbunătățirii indicilor procesului de obținere a plumbului în cuptoare verticale se pot lua o serie de măsuri, atît pe linia ameliorării tehnologiei de aglomerare, cît și pe linia procesului de topire. Se consideră necesare: determinarea practică a oportunității folosirii oxigenului la aglomerare; reducerea conținutului de sulf în șarjele de aglomerare pînă la valorile optime de 6,5–7,5%S; utilizarea cocsului mărunt (circa 3 mm). Prezintă, de asemenea, interes studiul folosirii gazului metan în procesul de topire. O condiție necesară pentru conducerea corectă a topirii o reprezintă respectarea compoziției granulometrice optime a șarjelor.

Novoselov, S. S., Țvetn. Metalli, **42**, nr. 8, aug. 1969, p. 28–32.

Extracția concomitentă a cuprului și fierului cu săruri hidroclorurate ale aminelor terțiare. S-a cercetat extracția concomitentă a cuprului și fierului din soluții cu un conținut de 0,65 Cu^{2+} (sub formă de clorură) și 0,05–0,5 Fe^{2+}. Pentru extracție s-a folosit o soluție de trioctilamină 3*n* în xilen, care s-a tratat cu o soluție HCl 3*n* pentru a obține sarea monoclorurată a trioctilaminei. În soluție apoasă, între ionii celor două metale are loc reacția: $Fe^{2+} + Cu^{2+3} \rightleftarrows Fe^{3+} + Cu^{+}$, datorită căreia, în prezența cuprului, devine posibilă extracția fierului bivalent, fără a fi necesară o oxidare prealabilă a acestuia.

Ioffe, E. S., Romazanova, I. I. și Șalâghina, E. M., Țvetn. Metalli, **42**, nr. 8, aug. 1969, p. 32–33.

Procedee actuale și tendințele de viitor în metalurgia cuprului. Pe baza datelor tehnice colectate din 11 uzine producătoare de cupru (două în Canada, trei în Australia, una în Africa de Sud și cinci în Zambia) autorul expune unele tendințe actuale în metalurgia cuprului. Prezintă un deosebit interes: procedeul TORCO aplicat în Canada, bazat pe prăjirea clorurantă a minereurilor de cupru; cuptoarele orizontale « Worcra » instalate în Australia; schema hidrometalurgică de lesiere acidă aplicată în Zambia. Se dau schemele unor utilaje și cea a fluxului hidrometalurgic menționat.

Pawlek, F., Erzmetall, **22**, nr. 9, sept. 1969, p. 413–418.

SUBSTANȚE PURE. SEMICONDUCTOARE

Sinteza feritelor din soluții solide de săruri. Au fost puse la punct metodele de cristalizare ale soluțiilor solide de oxalați și hidroxizi de Mn, Zn și Fe, a sărurilor de tip scheenit de forma $(Me_{1/3}Fe_{2/3}) \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$ și a complexului de acetat-piridină cu formula $Ni_3Fe_6(CH_3CO_2)_{17}O_3OH \cdot 12C_6H_5N$. Prin descompunerea termică a acestor compuși s-au obținut ferite. Datele analizelor fazice efectuate cu ajutorul razelor X au arătat că procesul de peritizare, care are loc în timpul descompunerii termice, se încheie de-abia la temperatura de 1000°C.

Tretiakov, I. D., Kosinskaia, I. I., Oleinikov, N. N. și Saksonov, I. G., Neorgan. Materiali, **5**, nr. 7, iul. 1969, p. 1255–1258.

Creșterea monocristalelor de CdTe. În procesul de creștere a monocristalelor de telurură de cadmiu în nacele de cuarț, la temperaturi de 1100–1160°C, are loc o

puternică impurificare a monocristalelor cu impurităţi acceptoare. Inconvenientul poate fi eliminat prin utilizarea nacelelor din grafit pur. Variaţia presiunii parţiale a vaporilor de cadmiu permite să se varieze tipul conductibilităţii realizate final şi concentraţia purtătorilor de sarcini în conformitate cu prevederile teoriei concentraţiilor defectelor proprii ale reţelei cristaline. În urma variaţiilor presiunii parţiale a cadmiului s-a putut obţine o concentraţie maximă a electronilor liberi şi a golurilor la 300°K de circa 10^{17} şi 10^{16} cm^{-3}, în concordanţă cu domeniul de omogenitate teoretic al CdTe.

Matveev, O. A., Procofiev, S. V. şi Rudi, I. V., Neorgan. Materiali, **5**, nr. 7, iul. 1969, p. 1 175–1 181.

CHIMIA ORGANICĂ

Influenţa adaosurilor de hidrocarburi asupra vitezei de hidrodemetilare termică a toluenului. Se dau date asupra influenţei unor hidrocarburi (izopropilbenzen, *terţ*-butilbenzen, etilbenzen, *terţ*-amilbenzen, *m*-xilen, bifenil-*n*-hexan, *n*-heptan, metilciclohexan) asupra vitezei demetilării termice în prezenţă de hidrogen, la 50 at şi 595–655°C. Prezenţa hidrocarburilor măreşte randamentul în benzen în produsul de reacţie de la 8% (la 595°C) şi 36% (655°C) la 15–21% (la 595°C – valoare maximă pentru 2% *terţ*-butilbenzen), respectiv 42–59% (la 655°V, valoare maximă pentru 4% *terţ*-amilbenzen). Acelaşi fenomen este constatat şi în domeniul 550–575°C. Se discută mecanismul acţiunii acceleratoare, în funcţie de energiile de rupere a legăturii $R-X$, de exemplu, $R = C_6H_5C_2H_2$, $X = H$, $E = 83$ kcal/mol; $R = C_6H_5C(CH_3)_2$, $X = CH_3$, $E = 59{,}5$ kcal/mol).

Gonikberg, M. G., Gavrilova, A. E. şi Komanenkova, R. A., Dokl. Akad. Nauk S·S.S.R., Ser Him., **187**, nr. 3, iul. 1969, p. 578–580.

Reacţiile alcoolilor polifluoraromatici cu acidul azotic. Se studiază relaţia cu acidul azotic (d = 1,5) a alcoolilor polifluoraromatici primari, secundari şi terţiari. Ca şi în cazul decafluorhidrobenzoinei ($C_6H_5CH(OH)CH(OH)C_6F_5$), care cu acid azotic d=1,4 dă la rece un dinitrat cu 91,5% randament, monoalcoolii de tip $C_6F_5C(OH)HR$ ($R = C_6F_5$, H, CH_3) dau la 20°C un acid azotic (d = 1,5), mononitraţi cu structura $C_6F_5C(ONO_2)HR$. Randamentele sînt 60–80%. Se dau constantele fizice ale substanţelor obţinute. Din punct de vedere chimic, sub acţiunea reactanţilor nucleofili (amoniac, piperidină, ionul acetat) nitraţii sînt stabili. Nitratul decafluorbenzhidrolului reacţionează cu reactanţii nucleofili pentru a da decafluorbenzofenonă şi produşi de substituţie ulterioară a fluorului. Alcoolii terţiari polifluoraromatici dau cu acid azotic β-nitroalcooli, de exemplu, din metiletilpentafluorfenilcarbinol obţinîndu-se cu 69% randament 3-nitro-2-pentafluorfenil-2-butanol.

Anicikina, S. A., Hramţova, G. F., Barhaş, V. A., Vorojţov, N. N. J. Obsc. Him. **39**, nr. 8, aug. 1969, p. 1 766–1 773.

Un nou procedeu de fabricare a stirenului care reduce costurile anuale de fabricaţie cu 16%. Un nou procedeu realizat în SUA permite ca fabricarea stirenului să se facă cu economii importante la costurile de fabricaţie. Deşi aparent noua tehnologie nu aduce schimbări importante în schema clasică cunoscută pînă în prezent pentru fabricarea acestui monomer, totuşi, prin schimbarea geometriei reactorului, temperaturii şi presiunii, se obţine creşterea conversiei de trecere a etilbenzenului în stiren şi un consum specific mai redus de abur (de la 6 la 4,6 t/t).
La o instalaţie cu o capacitate de circa 240 000 t/an se obţine în modul acesta o economie de circa 500 000 dolari/an. Articolul prezintă date privind eficienţa economică a noului procedeu.

* * * Chem. Eng. News., **47**, nr. 41, 29 sept. 1969, p. 49.

Procedeele alfene şi alfol. Diverse tipuri de trialchilaluminiu superiori, obţinuţi prin reacţia între etilenă cu alchilaluminiu, la presiune şi temperatură de aproape 120°C, pot să reacţioneze în continuare cu etilena la temperaturi mai înalte pentru a se obţine α-olefine lineare conţinînd pînă la 30 de atomi de carbon (procedeul Alfene). Reacţia în continuare a tipurilor de alchilialuminiu superiori cu aer şi acid sulfuric duce la obţinerea *n*-alcoolilor superiori (procedeul Alfol).
Începînd din anul 1962 s-a pus în funcţiune în SUA o instalaţie cu o capacitate de 50 000 t/an *n*-alcooli şi alte capacităţi în R. F. a Germaniei. Pentru fiecare tonă de alcooli C_4-C_{20} se obţin suplimentar 0,4 t α-olefine lineare şi 0,1 t parafine. Articolul conţine numeroase indicaţii privind tipurile de alchilialuminiu folosiţi, schema tehnologică şi calitatea produselor obţinute.

Miller, S. A., Chem. Process Eng., **50**, nr. 10, oct. 1969, p. 103–106.

Deshidratarea uleiului de ricin în prezenţa schimbătorilor de ioni cationici. Uleiul de ricin (indice de aciditate 1,8, indice de saponificare 187, indice de hidroxil 162, indice de iod, după Kaufmann, 81,7) este deshidratat prin încălzire la 180–260°C în prezenţa cationitului KY-2. La temperaturi inferioare, procesul decurge cu viteză prea lentă. Condiţiile optime sînt 230°C, cu 5% greutate catalizator, la un timp de 6–8 ore. Uleiul rezultat are un indice de hidroxil de 60–70 şi un indice de iod 103–117. Conţinutul în duble legături atinge circa 20%, viteza de uscare a peliculelor fiind maximă la conţinut ridicat în duble legături. Încălzirea mai îndelungată sau la temperaturi mai ridicate duce la creşterea excesivă a viscozităţii. Se discută proprietăţile peliculogene în funcţie de condiţiile deshidratării.

Priluţkaia, N. V., Protasenko, A. A., Radiko, K. V. şi Postoeva, M. E. Izv. Vîşşih. Uceb. Zav., Him. i. Him. Tehn. **12**, nr. 8, aug. 1969, p. 1 114–1 117.

PETROCHIMIE

Instalaţie de fabricare a hidrogenului prin procedeul O.D. Procedeul, realizat pe scară industrială în Austria, prevede reformarea catalitică a gazelor petroliere lichefiate după o prealabilă desulfurare a materiei prime prin chimiosorbţie pe oxid de sodiu, conform reacţiilor:

$$2\ Na_2O + H_2O \rightarrow Na_2S + 2\ NaOH$$
$$2\ Na_2O + RSR \rightarrow Na_2S + 2\ NaOR.$$

În modul acesta se reduce conţinutul de sulf pînă la 1 ppm, masa de oxid fiind ulterior înlocuită cînd a atins 15–20% S. Desulfurarea are loc la 250–400°C.
Reformarea cu abur a materiei prime preîncălzite la 500°C se face într-un reactor căptuşit cu ceramică în care se află nouă ţevi cu catalizator pe bază de oxizi de Ni şi U. Căldura gazelor se recuperează sub formă de abur de 8 atm.

* * * Nitrogen, **161**, sept.–oct., 1969, p. 37–38.

SUBSTANŢE FITOFARMACEUTICE

Determinarea tensiunii vaporilor saturaţi a cîtorva repelenţi. Pentru un număr de şapte repelenţi de insecte (în special amide *N*-substituite ale acizilor carboxilici: *N*,*N*-dietilamida acidului fenilacetic, *N*,*N*-dietilamida acidului benzoic, *N*-piperidilamida acidului fenilacetic, *N*-piperidilamida acidului *m*-toluic, *N*-hexametilenimida acidului fenilacetic, *N*,*N*-dimetilamida acidului *m*-toluic şi ftalat de metil) se determină experimental coeficienţii *A* şi *B* din ecuaţia tensiunilor vaporilor saturaţi de tip $\lg p = A - B/T$.
La 25°C, aceste presiuni de vapori au valori cuprinse între $4{,}585 \cdot 10^{-1}$ mm Hg (*N*,*N*-dimetilamida acidului *m*-toluic) şi $1{,}13310^{-4}$ mm Hg (*N*,*N*-dietilamida acidului fenilacetic). Căldurile de vaporizare variază între 7,14–19,78 kcal/mol.

Davidova, J. V., Makolkin, I. A., Bataev, P. S., J. Obsc. Him. **39**, nr. 8, aug. 1969, p. 1 668–1 669.

Produse insecticide cu acţiune remanentă îndelungată. Se descriu caracteristicile, modul de aplicare şi acţiunea a două tipuri de produse insecticide cu acţiune îndelungată. Lacurile şi vopselele insecticide (pe bază de lacuri ureoformaldehidice, lacuri tip MC-52, MC-62) conţin 10–20% insecticid (DDT, HCH, compuşi organofosforici) şi realizează concentraţii pe suprafaţă de 0,1–0,5 g/m². Aceste concentraţii sînt de 2–10 ori mai mici decît la folosirea soluţiilor sau emulsiilor uzuale. Acţiunea, – limitată de cost, de inflamabilitate etc., – durează 10 luni–4 ani şi este condiţionată de dimensiunea şi orientarea cristalelor de insecticid.
Dispersiile insecticide de polimeri conţin gelatină, poliacetat de vinil, alcool polivinilic, poliacrilamidă etc., iar ca substanţe active DDT, lindan, HCH, dieldrin etc. Se folosesc în straturi de 2–30μ. Acţiunea lor durează cîţiva ani.

Sokolov, A. A. Him. Promisl. nr. 8, aug. 1969, p. 615–618.

AGENŢI ACTIVI DE SUPRAFAŢĂ

Folosirea sintanolului VN-7 pentru obţinerea detergenţilor sintetici. Se descriu diferite tipuri de substanţe tensioactive neionice pe bază de alcooli oxietilaţi.

Se experimentează patru tipuri de sintanoli VN-7, separați la fabricarea acizilor grași sintetici: pe bază de alcooli purificați prin hidrogenare pe catalizator Cu—Cr—Ba, la 250—300°C at, prin hidrogenare pe catalizator Ni—Cr la 30 at și din alcooli separați din produși de oxidare ai parafinei — fracția 250—360°C. Se dau proprietățile soluțiilor 20% de sintanoli, precum și proprietățile detergenților lichizi pe bază de sintanoli VN-7 (soluție apoasă conținînd 20% sintanol, 4% hexametafosfat de sodiu, 4% dietanolamină, 3% uree, 1% izopropanol). Capacitatea de spălare reprezintă, — funcția de compoziție și natura probei de sintanol, — 140—150% din cea a laurilsulfatului de sodiu. Se descriu și detergenți-pastă.

Bolianovski, D. M., Ghetmanski, I. K., Logvinova, N. I., Kudriașov, A. I. și Naimușina, A. A., Him. Promîsl., nr. 8, aug. 1969, p. 572.

CHIMIE ANALITICA

Determinarea spectrofotometrică a apei oxigenate în soluții de hidroxizi alcalini. Metoda pentru determinarea unor cantități mici de apă oxigenată în soluții concentrate de hidroxizi alcalini se bazează pe oxidarea ionului de manganat, proces care este legat de reducerea densității optice a soluției alcaline. Pentru analiză trebuie sintetizate cristale de manganat de sodiu (din permanganat de potasiu și hidroxid de sodiu). Densitatea optică a soluției se determină folosind o lungime de undă de 610 mm, corespunzătoare maximului de absorbție a ionului manganat. În funcție de reducerea cantității de manganat se determină concentrația de H_2O_2. Metoda permite dozarea unor cantități pînă la 3 mg/l H_2O_2. Eroarea medie a metodei este de $\pm 5\%$.

Bubireva, N. S., Buhareva, V. I., Kirakosian, A. K., Pantinhova, T. A. și Rozenblum, N. D., Zavodsc. Lab., **35**, nr. 9, p. 1 044—1 045.

Determinarea telurului în seleniu cu mercaptobenztiazol. În mediu de HCl concentrat, telurul formează cu mercaptobenztiazolul (MBT) un complex stabil, de culoare galbenă, solubil în cloroform. Seleniul, în soluții diluate de HCl, formează cu MBT un complex care se descompune prin încălzire, seleniul precipitîndu-se sub formă de Se elementar. Pe baza diferențelor de stabilitate ale complecșilor de Se și Te cu MBT a fost pusă la punct o nouă metodă care permite dozarea telurului în prezența unor cantități mari de seleniu. La un conținut de 10 mg Se/l soluția analizată, eroarea de dozare a telurului este de $\pm 5\%$.

Tutkervene, V. E. și Ramanauscas, E. I., Zavodsc. Lab., **35**, nr. 9, 1969, p. 1 045—1 046.

Determinarea invers-voltametrică a dimetilditiocarbamatului de fier(III) (ferbam). Pentru determinarea ferbam-ului (dimetilditiocarbamatului de fier(III), un fungicid cu largi utilizări) se elaborează o metodă de voltametrie inversă. Se discută influența principalilor parametri: compoziția electrolitului de bază, concentrația, mărimea picăturii de mercur a electrodului, potențialul și timpul de preelectroliză, viteza variației de potențial și agitarea. Rezultatele se compară cu cele ale polarografiei uzuale și se discută procesele de electrod. Concentrația minimă dozabilă este 2,5 ng/cm^3 (circa $6 \cdot 10^{-9}$ M), iar pentru determinarea cantitativă 0,5 ng/cm^3 (circa $1 \cdot 10^{-9}$ M). Abaterea relativă standard este de circa $\pm 15\%$.

Sauberlich, H., Woggon, H. și Jehring, H., Z. Anal. Chem., **246**, nr. 3, aug. 1969, p. 185—195.

Determinarea zincului și bioxidului de titan prin titrare potențiometrică și prin polarografie cu raze catodice. Pentru determinarea conținutului în zinc al bioxidului de titan, în domeniul 0,1—1%, se pune la punct o metodă de titrare potențiometrică. După stabilizarea (în HF) a probei de TiO_2 și aducere la pH = 3,5 se titrează cu soluție de hexacianoferat (II) standardizată, la circa 70°C, cu sistem de electrozi platin-calomel. Abaterea standard este de 0,27%. Pentru concentrații de Zn între 50—0,1 ppm se descrie o metodă în care soluția adusă la pH=8,3 cu amoniac, este extrasă cu soluție de ditizonă în cloroform, pentru separarea Ti (IV). După distrugerea substanțelor organice, se înregistrează — în soluție 1M NH_4Cl—1M NH_4OH o polarogramă cu raze catodice, cu reproductibilitate de 5%.

Dewolfs, R., Verbeek, F. Z. Anal. Chem., 246, nr. 6, sept. 1969, p. 358—361.

Acizii 5-hidroxi-3-cetobenzoici și oximele lor ca indicatori pentru titrarea ascorbimetrică a fierului (III). Acizii 4-hidroxi-3-cetobenzoici (acid 4-hidroxi-3-acetilbenzoic, acid 4-hidroxi-3-propionilbenzoic etc.) și oximele lor pot fi folosiți ca indicatori pentru titrarea cu acid ascorbic 0,005 M a ionului Fe^{3+}, cu care dau coloratie roșie-violetă. Ionii Na^+, K^+, NH_4^+, Cl^-, CO_4^-, NO_3^- (în 250 ori exces), Al^{3+}, Be^{2+}, Cs^+, Th^{4+}, Co^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}, Cd^{2+}, Zn^{2+}, Mn^{2+}, UO_2^{2+}, Pb^{2+} (în 100 ori exces) și Cr^{3+}, Cu^{2+}, Ni^{2+} (în 10 ori exces) nu interferă; ionii PO_4^{3-} și F^- interferă la orice nivel. Abaterea standard este de 0,15%. Cantitatea minimă dozabilă este de 2,8 mg Fe^{3+}.

Desai, M. N., Desai, B. M., Gandhi, M. H., Z. Anal. Chem. **246**, nr. 6, sept. 1969, p. 385.

Determinarea automată a absorbției de oxigen în medii de reacție lichide. Oxigenul elementar este chemisorbit de către cărbune în mediu de reacție acid cu formarea de oxizi superficiali. Pentru determinarea absorbției de oxigen, a fost elaborată o aparatură înregistrînd automat și pe perioade lungi consumul de oxigen la presiune constantă. Aparatura poate fi folosită și la măsurarea absorbției altor gaze, de exemplu în cazul hidrogenărilor catalitice. Aparatura constă din reactorul de sticlă în care are loc reacția, dispozitivul de reglare (Titrator TTT 1c și Titrigraph SBR 2c) și o sursă stabilizată de curent.

Voll, M., Boehm, H. P. Chem. Ing. Tech. **41**, nr. 18, sept. 1969, p. 1 022—1 023.

DIVERSE

Evaluarea activității întreprinderilor prin aplicarea metodelor matematice. Se examinează în mod critic eficiența practică a utilizării metodelor matematice în cazul evaluării activității întreprinderilor. În acest sens, în prima parte a lucrării se revăd principalii factori care permit evaluarea activității întreprinderilor după care se trece la metodele de apreciere a acesteia prin aplicarea metodelor matematice. Concluziile care se desprind din lucrare arată că, deși prin utilizarea metodelor de calcul se pot colecta mai multe informații în vederea adoptării unor decizii juste, totuși nu în toate cazurile acest mod de lucru este și practic, limbajul matematic fiind numai un instrument și nu un scop în sine.

Harrman, A., Chem. Ind., **21**, nr. 9, sept. 1969, p. 629—634.

Criterii privind alegerea materialului în construcția utilajului chimic. Încercarea rezistenței unui material de construcție pentru utilajul chimic, atît sub aspect chimic, cît și fizic, permite ca într-o primă aproximație să se poată selecționa un grup de materiale care să corespundă mai mult sau mai puțin scopului propus și care să fie diferențiate însă ca preț. Balanțarea factoruluipreț față de caracteristicile calitative ale materialului duce, în funcție de interese, în anumite cazuri, la alegerea anumitor soluții constructive. În scopul demonstrării acestor principii, se prezintă ca exemple practice trei tipuri de utilaje chimice: rezervor de depozitare, schimbător de căldură cu placă tubulară și reactor cu agitator și manta, la care se discută diversele alternative privind materialul de confecție și soluțiile constructive.

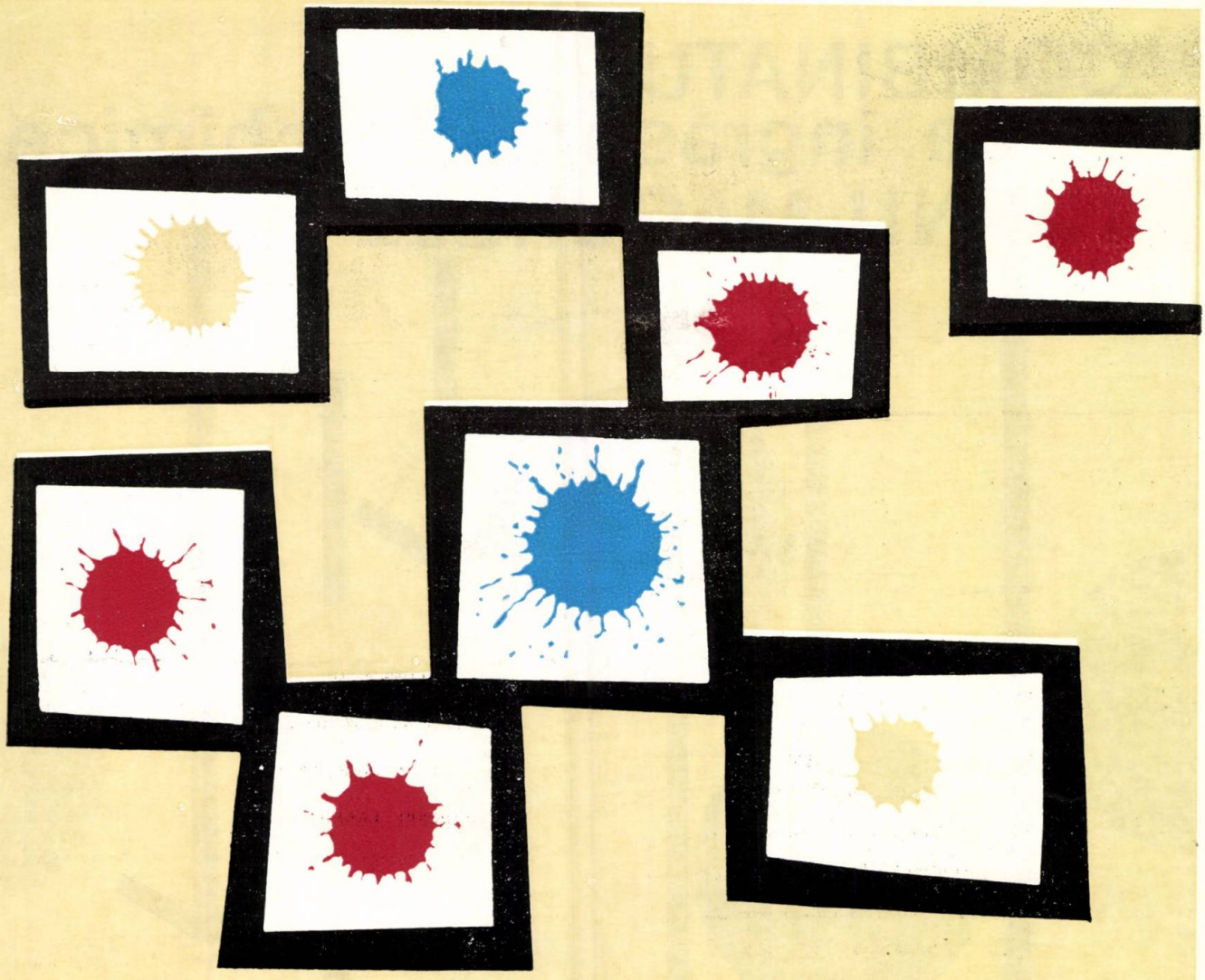
Miessner, H. și Leisegang, L. Chem. Ind., **21**, nr. 9, 1969, p. 583—586.

REVISTA DE CHIMIE, organ al Ministerului Industriei Chimice și al Consiliului Național al Inginerilor și Tehnicienilor din Republica Socialistă România (C.N.I.T.). Revista este editată de Centrul de documentare al industriei chimice și petroliere. Redacția: București, Bd. N. Bălcescu nr. 16, Sectorul I, telefon 16.78.78. Abonamentele pentru biblioteci, cabinetele tehnice, individuale se pot achita în numerar sau în contul nostru de virament: Centrul de documentare al industriei chimice și petroliere, telefon 14.72.10/176, Bd. N. Bălcescu nr. 16, cont 640—301—14, Banca Națională a Republicii Socialiste România Filiala Sector I, București. Tarif pentru întreprinderi: lei 160 anual. Tarif pentru abonamentele individuale: lei 30 anual. Prețul unui exemplar: lei 8. Taxele poștale plătite în numerar conform aprobării D.G.P. nr. 10/50/1968.

Tiparul executat la Întreprinderea poligrafică «ARTA GRAFICĂ», Calea Șerban Vodă nr. 133—135, București

Index 43404

COLOROM CODLEA



COLOROM CODLEA

CENTRALA INDUSTRIALĂ
DE MEDICAMENTE ȘI COLORANȚI
UZINA CHIMICĂ „COLOROM"—CODLEA

PRODUCE :

COLORANȚI
pentru industria de textile, pielărie, hîrtie

PIGMENȚI
pentru mase plastice, lacuri și cerneluri

PRODUSE INTERMEDIARE

HÎRTIE HELIOGRAFICĂ

PRODUSE
ajutătoare pentru industria de cauciuc

COLOROM CODLEA

COLOROM CODLEA COLOROM CODLEA COLOROM CODLEA COLOROM CODLEA

COMBINATUL de îngrășăminte chimice TURNU MAGURELE

PRODUCE UREE GRANULATĂ

- Conținut în azot de 46% și conținut în biuret de max. 1%
- Ureea granulată se livrează în saci de polietilenă de 50 kg

COMBINATUL VA LIVRA TREI TIPURI DE ÎNGRĂȘĂMINTE COMPUSE GRANULATE:

- Tipul I: 16-48-0 (16% N; 48% P_2O_5; 0% K_2O)
- Tipul II: 23-23-0 (23% N; 23% P_2O_5; 0% K_2O)
- Tipul III: 13-26-13 (13% N; 26% P_2O_5; 13% K_2O)

ÎNGRĂȘĂMINTELE COMPUSE GRANULATE SE LIVRAZĂ ÎN SACI DE HÎRTIE CU UN CONȚINUT DE 50 KG.

ACID SULFURIC TEHNIC cu concentrația 95,5—98,5% ÎNGRĂȘĂMINTE AGRICOLE COMPUSE GRANULATE N.P.K.

FLUOROSILICAT DE SODIU

- Calitatea I cu max. 98% Na_2SiF_6 și max. 0,5% umiditate
- Calitatea a II-a cu max. 95% Na_2SiF_6 și max. 1% umiditate

acetonitril

CH_3CN

- Puritate, % min. 99
- Aciditate exprimată ca acid acetic, % max. 0,005
- Amoniac liber, p.p.m. (greutate) max. 6
- Apă, p.p.m. (greutate) max. 500
- Acrilonitril, p.p.m. (greutate) max. 500

SE ÎNTREBUINȚEAZĂ CA:

- Solvent în procesele de separare și extracție selectivă:
  - la separarea hidrocarburilor olefinice de cele parafinice, a aromatelor de nearomate, a butadienei de butene;
  - la extracția acizilor grași din uleiuri, a acizilor naftenici din fracțiuni petroliere.
- Stabilizator al cifrei octanice a benzinelor.
- Adaos pentru îmbunătățirea proprietăților uleiurilor lubrifiante.
- Materie primă la obținerea tricloracetonitrilului, a acetamidei.

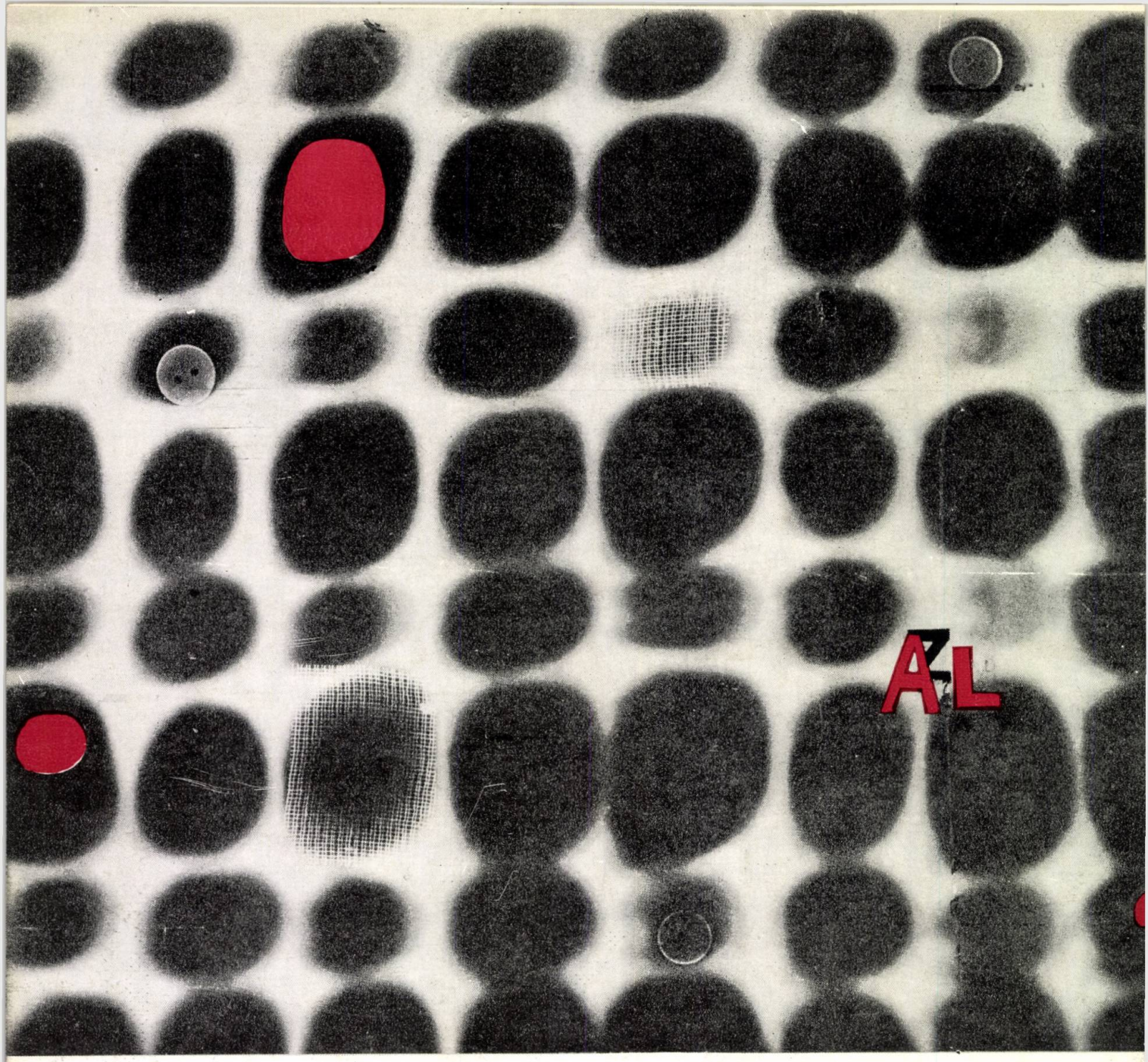
PENTRU INFORMAȚII SUPLIMENTARE, SERVICIILE NOASTRE TEHNICE VĂ STAU LA DISPOZIȚIE.

CENTRALA INDUSTRIALĂ
DE PETROCHIMIE — PITEȘTI

COMBINATUL PETROCHIMIC — MUNICIPIUL PITEȘTI

Județul Argeș

Șoseaua Giurgiului nr. 127 — Telefon 14150, Telex: 018236



COMBINATUL CHIMIC Craiova

produce:

- OXIGEN TEHNIC :
  tip 99 min. 99% vol. oxigen
  tip 98 min. 98% vol. oxigen
  tip 97 min. 97% vol. oxigen
- AZOT COMPRIMAT :
  calitatea I — min. 99,8% vol. azot
  calitatea II — min. 97,5% vol. azot
- AZOTAT DE AMONIU :
  îngrășământ agricol granulat, conținut în azot : min. 34,5%
  umiditate max. 1%
- AMONIAC TEHNIC :
  calitatea I — min. 99,8% amoniac
  calitatea II — min. 99,6% amoniac
- APE AMONIACALE :
  tip 25 — min. 25% amoniac
  tip 20 — min. 20% amoniac
- UREE GRANULATĂ ÎNGRĂȘĂMÂNT
  tip I min. 46% azotat
- UREE FURAJERĂ
  tip II min. 46% azot
- UREE TEHNICĂ
  tip III 46% azot
- CATALIZATOR pentru sinteza amoniacului pe bază de fier cu adaosuri de promotori : Al_2O_3, K_2O, CaO și SiO_2
- CATALIZATOR pentru conversia oxidului de carbon pe bază de fier promotat cu oxid de crom
- CATALIZATOR pentru conversia metalului pe bază de nichel pe suport de aluminiu

ABONAȚI-VĂ PENTRU ANUL 1970 LA REVISTELE

REVISTA DE CHIMIE

MATERIALE PLASTICE

Editate de

MINISTERUL INDUSTRIEI CHIMICE — Centrul de documentare al industriei chimice și petroliere
în colaborare cu

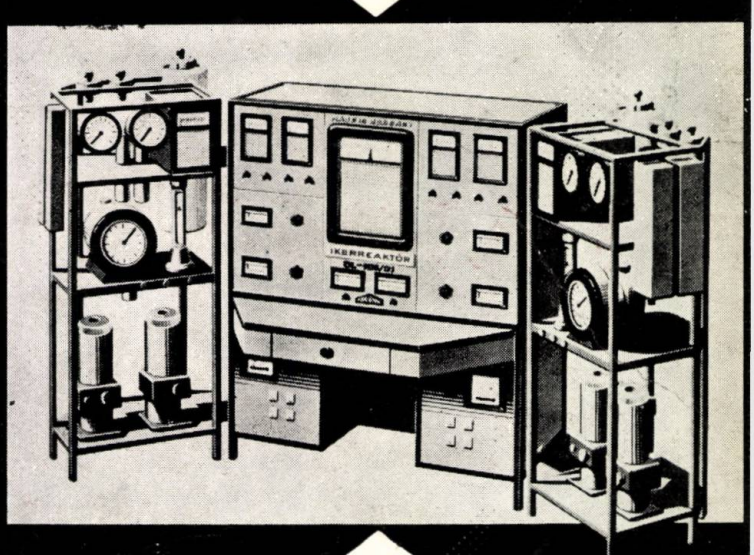
CONSILIUL NAȚIONAL AL INGINERILOR ȘI TEHNICIENILOR DIN REPUBLICA SOCIALISTĂ ROMÂNIA.

Abonamentele se primesc pe adresa: Centrul de documentare al industriei chimice și petroliere București, bd. N. Bălcescu nr. 16, sectorul I, telefon 14.72.10/int. 176 în contul de virament nr. 640.301.14. Banca Națională a Republicii Socialiste România Filiala sectorului I.

Costul unui abonament anual este:

REVISTA DE CHIMIE	Lei 160 (apariție lunară)
MATERIALE PLASTICE	Lei 150 (apariție lunară)

UNIC ȘI INDISPENSABIL ÎN INDUSTRIA PETROLIERĂ, INDUSTRIA CHIMICĂ ORGANICĂ ȘI PETROCHIMIE, DUBLUL REACTOR DE TIPUL OL-105



permite:

— experimentarea tehnologiei reacțiilor;
— elaborarea de noi procedee;
— reglarea parametrilor optimi,

în două sisteme de reactoare independente, la scară de laborator, la o presiune de 100 sau 250 atm și o temperatură maximă de 600°C.

La cerere oferim prospecte detaliate!

Exportator: METRIMPEX

Société Hongroise pour le Commerce Extérieur d'Instruments Budapest 62, B.P. 202, Hongrie
Adresa telegrafică: INSTRUMENT BUDAPEST Telex: 677

Parc des Expositions Porte de Versailles

EUROPLASTIQUE
EUROCAOUTCHOUC

euro publi

PARIS
2—10 IUNIE 1970

EXPOZIȚIA INTERNAȚIONALĂ DE CAUCIUCURI ȘI MATERIALE PLASTICE

PARIS 2 — 10 IUNIE 1970

800 de expozanți

Suprafața de expunere: 35.000 m²

din care 22.000 m², pentru utilaje

Pentru informații a se adresa la:

EUROPLASTIQUE—10, r. du Mont-Thabor (1er)

NUMELE ÎNTREPRINDEREA

FUNCȚIA ADRESA :

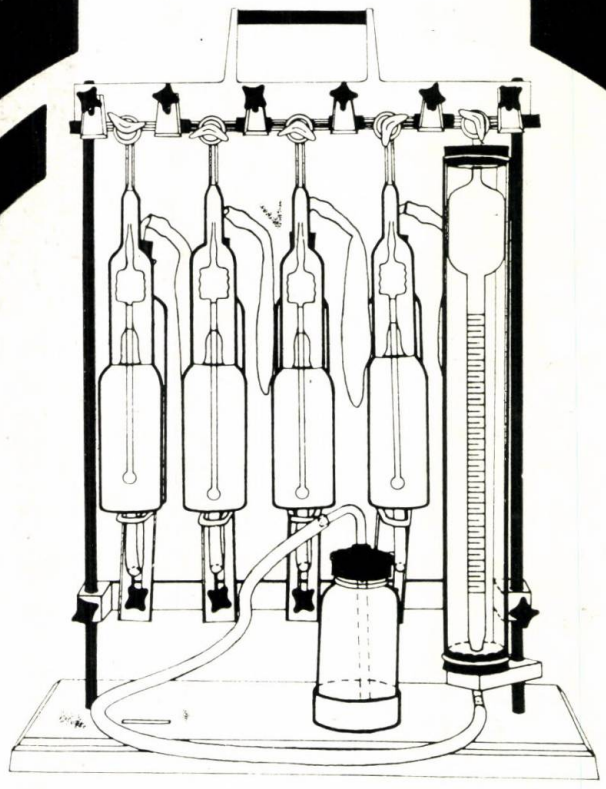
Combinatul Chimic Rîmnicu Vîlcea

CENTRALA INDUSTRIALĂ DE PETROCHIMIE PITEȘTI

PRODUCE:

- clor
- acid clorhidric
- sodă caustică
- butanol
- izobutanol
- 2-etilhexanol
- policlorură de vinil
- lindan

Glas Keramik



REALIZĂRILE NOASTRE ÎN AVANTAJUL DUMNEAVOASTRĂ

Automatele rezolvă multe probleme. Totuşi în industria articolelor de sticlă pentru laborator, măiestria meşteşugărească nu poate fi întrecută de nici o maşină.
Maiştri noştri cu o înaltă calificare, confecţionează produse ca:
Dispozitive de microanaliză a gazelor;
Chromatograf Orsat;
Aparat Orsat pentru gaze complete;
Aparat de analizat gazele de evacuare (arse).
Aparatele servesc în special pentru analiza oţelului, fierului şi a gazelor
Aparatele de analiză prezintă avantaje deosebite şi anume: mînuire simplă; interşanjabilitate după sistemul subansamblurilor; folosirea lor la controlul continuu al fluxului ca şi în laboratoare de cercetare; scurtarea duratei de analiză.
Vă oferim un program complet de aparate de analiză de înalt randament.

GLAS-KERAMIK

VOLKSEIGENER AUSSENHANDELSBETRIEB DER DEUTSCHEN DEMOKRATISCHEN REPUBLIK

DDR 108 BERLIN, KRONENSTRASSE 19-19a

VEB Glaswerke Ilmenau
Republica Democrată Germană
Vă rugăm să ne trimiteţi material informativ detaliat.
Numele / Firma: .....
Adresa: .....
AHB Glas / Keramik .....
Wehrung und Messe .....
108 Berlin.....
Kronenstr. 19—19 a ....

PUBLICO

Există unsprezece motive pentru care mai mult de jumătate din spectrofotometrele în IR din lume sînt de proveniență Perkin — Elmer

Motivele sînt de fapt concretizate prin cele 11 modele: 700, 137, 157, 257, 457, 21, 221, 421, 521, 621, 225. Din această gamă de 11 aparate puteți alege fără dificultăți aparatul care vă este cel mai util:
Modelul 700 pentru lucrări uzuale și scopuri didactice, este sigur și ieftin; modelul 157 pentru exploatări rapide, este eficient și se indică la luarea de probe mari.
Modelul 225 este recomandabil pentru performanțele sale inegalabile. Acestea sînt cîteva din motivele pentru care spectrofotometrele Perkin — Elmer sînt folosite pe scară universală. Totodată, este pusă la dispoziție o gamă largă de accesorii, de la celule lichide de o concepție nouă, pînă la articole specializate, ca celule cu gaz de 1 și 10 m, polarizatoare cu grile de sîrmă și echipamente cu discuri ultramicro K Br.
Informații detaliate se pot obține la adresa:

PERKIN — ELMER, A.G.
Dufourstrasse 90, 8008 Zürich
Tel. 051 4746 50 Telex: 53 970

Instrumente Perkin — Elmer:
Spectrofotometre în IR, ultraviolet, fluorescente și absorbție atomică; cromatografe cu gaz și lichid; spectropolarimetre; analizoare elementare și termale; spectrometre de masă și NMR.

PERKIN — ELMER

PUBLICOM

Produse chimice organice furnizate de I.C.I. pentru industria materialelor plastice, vopselelor, industria farmaceutică, chimia fină, alimentaţia animalelor, industria petrolului, petrochimie şi alte industrii.

Substanţe antioxidante "Topanol"

Metilamine, etilamine şi derivaţi

Mediu pentru transfer de căldură "Thermex"

Alcooli plastifianţi

„Aromasol" H (solvent aromatic)

Butanoli

Octilfenol şi terbutol

Dimetilformamidă

Oxid difenil

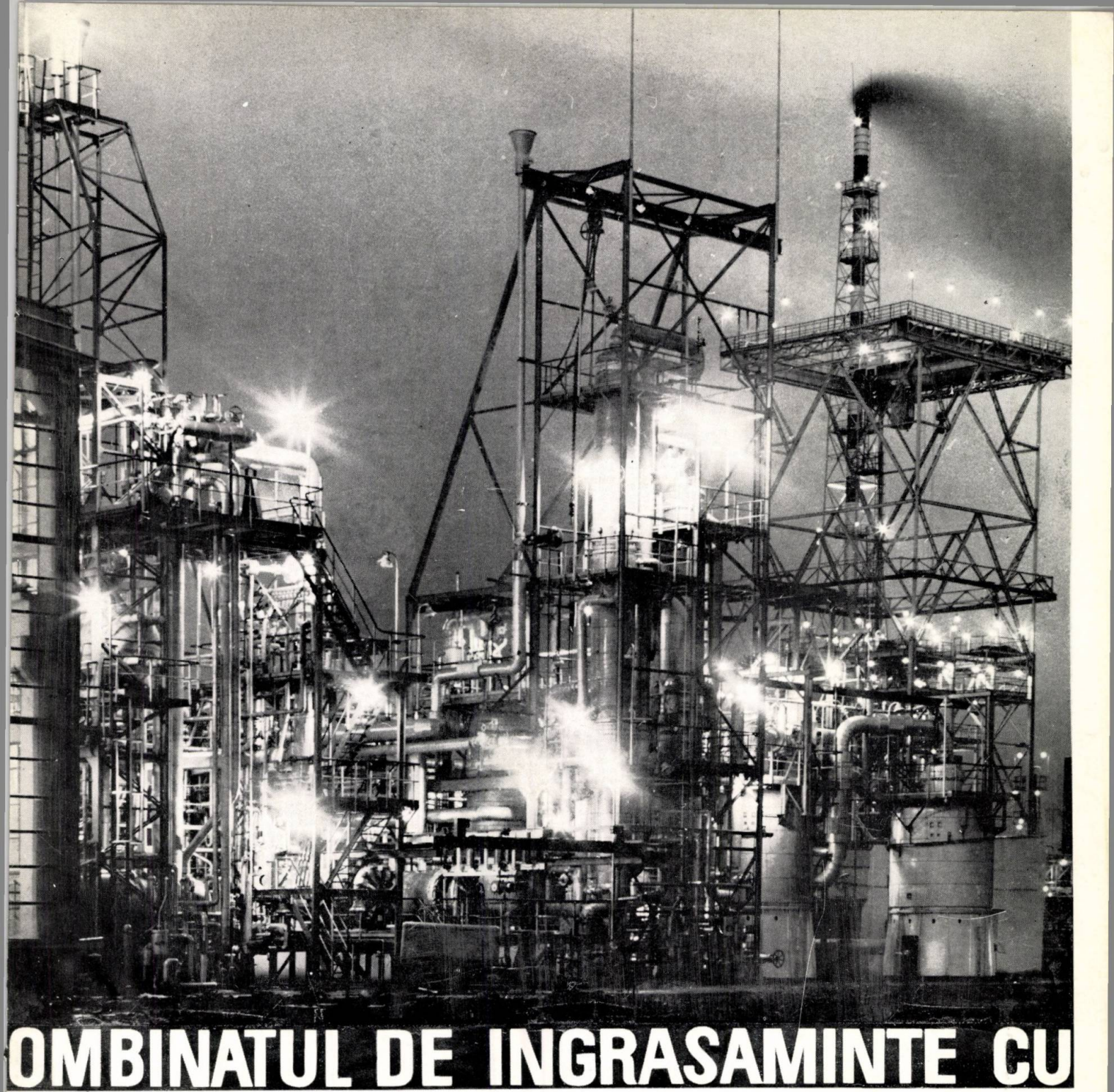
3 M6B şi 3 M 46 B

Informaţii suplimentare puteţi obţine de la:

Imperial Chemical Industries Limited
Heavy Organic Chemicals Division
Billingham Teesside, ENGLAND

Adăugaţi numărul de referinţă HH 28

PUBLICOM



OMBINATUL DE INGRASAMINTE CU

CENTRALA

INDUSTRIALĂ

DE ÎNGRĂȘĂMINTE

CHIMICE

FĂGĂRAȘ

AZOT

TG.MUREȘ

PRODUCE
ȘI LIVREAZĂ :

- azotat de amoniu îngrășământ neaglomerabil cu un conținut de azot total min 33,5%
- amoniac tehnic
- oxigen tehnic

Str. Gh. Doja nr. 300 • Telefon: 5614—5620 • Adresa telegrafică : AZOMUREȘ • Telex: 035—246

Ne preocupăm să ameliorăm efectul de consolare al plasturelui.

1970 MAI 21

Ne preocupăm ca, acadelele si bomboanele de tot felul, să aibe un gust mai bun, mai fin, mai aromat. Nu numai pur si simplu dulce sau acrișor. Ci, dulce cu gust de căpșuni sau de zmeură, acrișor cu gust de lămâie.

Noi producem din fructe, din părți componente ale fructelor sau din materii prime naturale, aromele și esențele, care dau bomboanelor tocmai acea notă deosebită, făcându-le să aibe într'adevăr un efect de consolare.

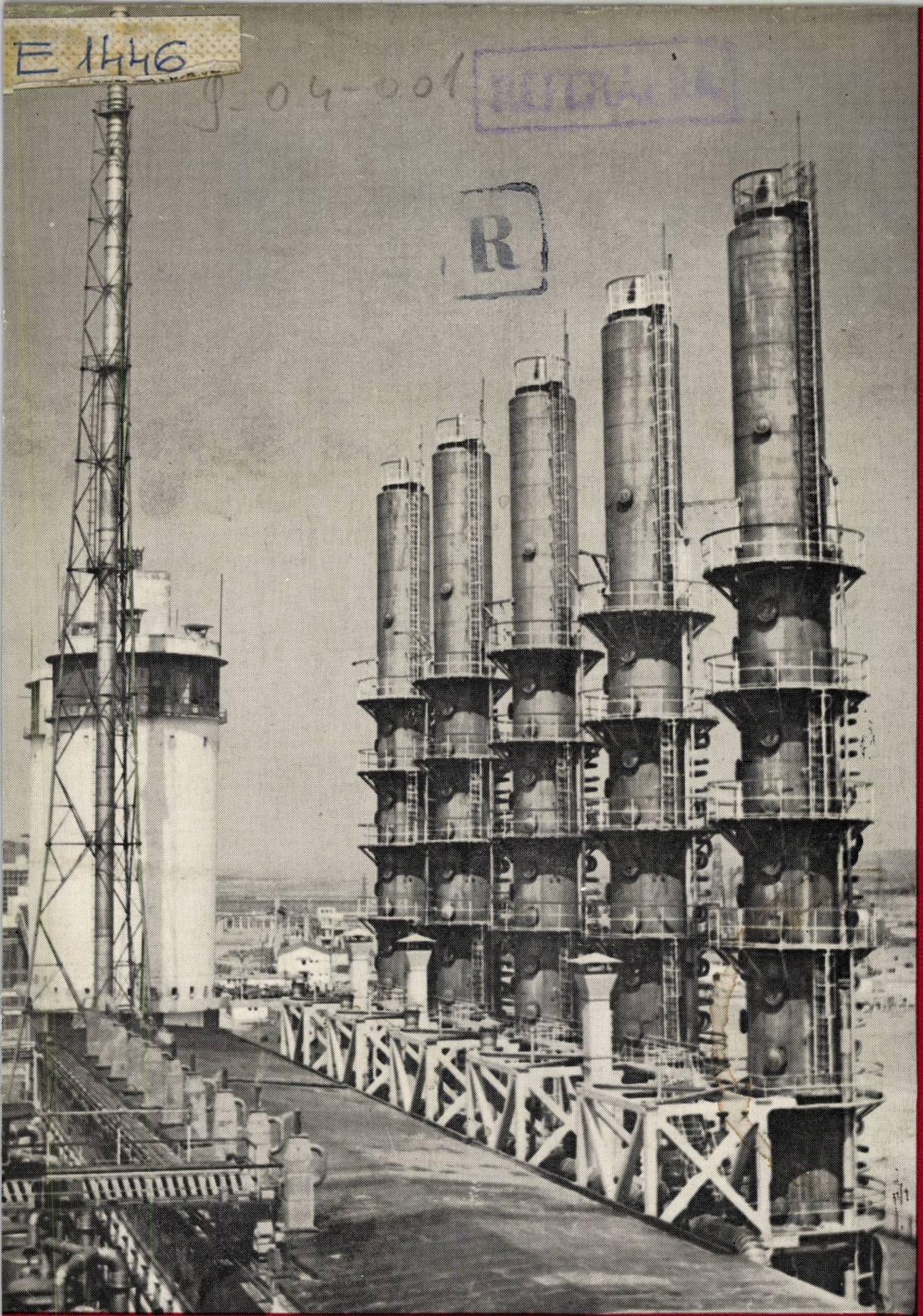
Noi compunem orientări ale gustului. Incontinuu surprize noui, dulci, aromate. Pentru orice fel de zaharicale, praline, prăjituri, dulciuri și înghețate. Chiar și pentru băuturi alcoolice și nealcoolice.

Dvs. ca specialist cu experiență știți, cât de mult depinde desfacerea acestor bunătăți de nuanțele gustului, cât de mult acestea pot contribui ca deverul să scadă rapid sau să crească vertiginos. Gustul bun nu cunoaște limite. Noi vă sprijinim să realizați tocmai acel ceva continuu nou și tot mereu mai nou, și în sortimentul dvs.

Dacă doriți să aflați mai mult despre H&R și despre anumite produse, vă rugăm să ne scrieți indicându-ne problemele care vă preocupă.

Haarmann & Reimer GmbH
Parfumuri și substanțe aromatice
345 Holzminden

E 1446



2

FEBRUARIE 1970
Vol. 21 p. 65—128
BUCUREŞTI
ROMÂNIA

REVISTA DE CHIMIE

acetonitril

CH_3CN

— Puritate, % min.	99
-- Aciditate exprimată ca acid acetic, % max.	0,005
— Amoniac liber, p.p.m. (greutate) max.	6
— Apă, p.p.m. (greutate) max.	500
— Acrilonitril, p.p.m. (greutate) max.	500

SE ÎNTREBUINȚEAZĂ CA:

- Solvent în procesele de separare și extracție selectivă:
  - la separarea hidrocarburilor olefinice de cele parafinice, a aromatelor de nearomate, a butadienei de butene;
  - la extracția acizilor grași din uleiuri, a acizilor naftenici din fracțiuni petroliere.
- Stabilizator al cifrei octanice a benzinelor.
- Adaos pentru îmbunătățirea proprietăților uleiurilor lubrifiante.
- Materie primă la obținerea tricloracetonitrilului, a acetamidei.

PENTRU INFORMAȚII SUPLIMENTARE, SERVICIILE NOASTRE TEHNICE VĂ STAU LA DISPOZIȚIE.

CENTRALA INDUSTRIALĂ
DE PETROCHIMIE — PITEȘTI

COMBINATUL PETROCHIMIC — MUNICIPIUL PITEȘTI

Județul Argeș

Șoseaua Giurgiului nr. 127 — Telefon 14150, Telex: 018236

Programul-standard de livrări al BASF cuprinde produse intermediare organice pe bază următoarelor clase de derivați:

hidrocarburi,
compuși halogenați și
nitrați

compuși hidroxilici

eteri

aldehide

cetone și chinone
acizi carboxilici
esteri, săruri și nitrili

amine

amide, derivați ai ureei

compuși hidroxiaminici

amino-acizi și derivați

acizi sulfonici și derivați

acizi amino-sulfonici și sărurile lor

compuși heterociclici

Cupon

Elemente structurale pentru chimist

Punem la dispoziția dvs. un sortiment de elemente structurale, ca: „Produse intermediare organice", care vă permit să preparați noi produse sau să îmbunătățiți produsele deja cunoscute. Am revăzut documentația asupra produselor noastre standard și a produselor noastre speciale.

Solicitați această documentație!

Ea face parte din "utilajul" chimiștilor și al compărătorilor din lumea întreagă și vă va aduce, de asemenea, și dvs. prețioase servicii.

☐ Rog expediați-mi documentația dvs. asupra produselor intermediare organice.

Sînt interesat în mod special în domeniile:

☐ Produse farmaceutice

☐ Coloranți

☐ Produse fitofarmaceutice

☐ Materii plastice și rășini sintetice

☐ Produse cosmetice

☐ Produse pentru alimentația animalelor

Alte domenii

Expeditor

Nume

Strada

Intreprinderea

Orașul

Secția

Țara

Completați acest cupon și expediați-l pe adresa noastră. Veți primi broșura „Produse intermediare organice" care cuprinde programul nostru standard de livrare, precum și „Lista specială de produse intermediare organice".
Lumea este în evoluție. Sortimentul nostru este completat permanent cu noi produse despre care dorim să vă informăm. Semnalați-ne pe cupon domeniul care vă interesează în mod special, întrucît aceasta ne va ajuta să vă transmitem informațiile solicitate.

Badische Anilin- & Soda-Fabrik AG
WA/Gruppe Chem.
6700 Ludwigshafen
Republica Federală a Germaniei

BASF

Z 1 - 5100 - 169 rum

E 1446

Nr. 2
FEBRUARIE
VOL. 21
1 9 7 0

REVISTA DE CHIMIE

ORGAN AL MINISTERULUI
INDUSTRIEI CHIMICE
ȘI AL CONSILIULUI NAȚIONAL
AL INGINERILOR ȘI TEHNICIENILOR
DIN REPUBLICA SOCIALISTĂ ROMÂNIA

Cuprins

V. BADEA, I. AMBRUȘ și M. IONESCU 65—69 **Contribuții la clorurarea acidului salicilic**

M. BIRO 71—74 **Cinetica și mecanismul de reacție la obținerea clorurii de 2-cloretiltrimetilamoniu**

N. BĂRBULESCU și C. GREFF 75—78 **Condensarea 1-*n*-butil-4-piperidonei cu unele aldehide aromatice**

A. RUSSU, E. OPRESCU și N. GOIDEA 79—85 **Calcularea unui model matematic pentru determinarea influenței unor parametri de precipitare asupra proprietăților structurale și texturale ale aluminei**

N. POPOVICI și T. CIOBANU 87—97 **Îngrășăminte cu fosfor și îngrășăminte compuse. II. Sortimente de îngrășăminte compuse bogate în azot, cu solubilitate ridicată a fosforului în apă. Proprietăți și procedee de fabricație**

I. AL. CRIȘAN 99—103 **Parametrii fundamentali ai metodelor titrimetrice**

PROTECȚIA MUNCII

Z. ALISTAR și GH. URSU 105—107 **Metodă rapidă de determinare a bioxidului de sulf în atmosferă**

SCURTE COMUNICĂRI

G. STĂNESCU și O. RĂDULESCU: *Metodă spectrofotometrică în infraroșu pentru dozarea amestecurilor de orto- și paranitroclorbenzen* *p. 70*

M. ONCESCU, I. PETRARIU și M. TĂNĂSESCU : *Nivelmetru diferențial pentru recipiente de înaltă presiune* *p. 107*

AM REȚINUT PENTRU DUMNEAVOASTRĂ

109

DOCUMENTARE

117

RECENZII

104

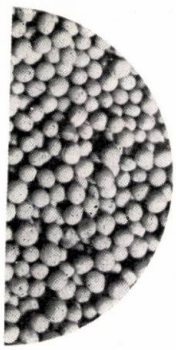
COMITETUL DE REDACȚIE
AL REVISTEI DE CHIMIE

Dr. ing. **I. Moldovan**, redactor responsabil, ing. **Edith Beral**, prof. dr. docent ing. **E. Bratu**, membru corespondent al Academiei Republicii Socialiste România, Laureat al Premiului de Stat, conf. ing. **A. Constantinescu**, ing. **F. Cuiban**, ing. **A. Diaconescu**, acad. prof. dr. **C. Drăgulescu**, ing. **D. Goidea**, ing. **G. Manolescu**, acad. prof. dr. docent ing. **C. D. Nenițescu**, Laureat al Premiului de Stat, prof. dr. docent **I. V. Nicolescu**, ing. **P. Olteanu**, ing. **B. Roșca**, prof. dr. docent ing. **G. C. Suciu**, membru corespondent al Academiei Republicii Socialiste România, Laureat al Premiului de Stat, ing. **I. Velea**, prof. dr. docent ing. **M. Zapan**

Redactor
ing. **Nelia Mihăilă**

Fotografia de pe copertă reprezintă: Combinatul chimic—Craiova. Vedere parțială.

COMBINATUL de îngrăşăminte chimice TURNU MAGURELE



PRODUCE
UREE GRANULATĂ

- Conţinut în azot de 46% şi conţinut în biuret de max. 1%
- Ureea granulată se livrează în saci de polietilenă de 50 kg

COMBINATUL VA LIVRA TREI TIPURI DE ÎNGRĂŞĂMINTE COMPLEXE GRANULATE:

- Tipul I: 16-48-0 (16% N; 48% P_2O_5; 0% K_2O)
- Tipul II: 23-23-0 (23% N; 23% P_2O_5; 0% K_2O)
- Tipul III: 13-26-13 (13% N; 26% P_2O_5; 13% K_2O)

ÎNGRĂŞĂMINTELE COMPLEXE GRANULATE SE LIVREAZĂ ÎN SACI DE HÎRTIE CU UN CONŢINUT DE 50 Kg

ACID SULFURIC TEHNIC
cu concentraţia 95,5—98,5%
ÎNGRĂŞĂMINTE AGRICOLE COMPLEXE GRANULATE N.P.K.

FLUOROSILICAT DE SODIU

- Calitatea a I-a cu max. 98% Na_2SiF_6 şi max. 0,5% umiditate
- Calitatea a II-a cu max. 95% Na_2SiF_6 şi max. 1% umiditate

ORSZÁGOS MŰSZAKI KÖNYVTÁR

CONTENTS

V. BADEA, I. AMBRUŞ, M. IONESCU

Contributions to the chlorination of salicylic acid 65

M. BIRO

The kinetics and reaction mechanism in the obtention of 2-chlorethyl-trimethylammonium chloride 71

N. BĂRBULESCU, C. GREFF

The condensation of 1-n-buthyl-4-piperidone with some aromatic aldehydes..... 75

A. RUSSU, E. OPRESCU, N. GOIDEA

The calculus of a mathematical model for determining the influence of some precipitations parameters on the structural and textural properties of alumina.... 79

N. POPOVICI, T. CIOBANU

The obtention of nitrogen-rich compound fertilizers with high water-solubility of phosphorus 87

I. AL. CRIŞAN

The basic parameter of the titrimetric methods 99

LABOUR PROTECTION

Z. ALISTAR, GH. URSU

A rapid method for determining the sulphur dioxide in atmosphere..... 105

BRIEF REPORTS

G. STĂNESCU O. RĂDULESCU

An I. R. spectrophotometric method for determining the mixtures of orto- and para-nitrochlorebenzene 70

M. ONCESCU, I. PETRARIU, M. TĂNĂSESCU

A differential surveyor's level for high-pressure receivers..... 107

V. Badea, I. Ambruş, M. Ionescu: **Contributions to the chlorination of salicylic acid**

The chlorination process of the salicylic acid has been studied in order to establish an effective method for the synthesis of the 5-chloresalicylic acid.
By following the influence of the different factors on the total composition of the chlorinated mass and the isolation of the 5-chloresalicylic acid, it has been possible to work out a simple and reproductible method for preparing this product and obtaining high yields at good purity.

Rev. Chim. **21**, 1970, nr. 2, p. 65
D.C. 547.587.1:542.944.1

M. Biro: **The kinetics and reaction mechanism in the obtention of 2-chlorethyl-trimethylammonium chloride**

The paper deals with the kinetics and reaction mechanism in the case of the obtention of 2-chlorethylammonium, starting form raw materials such as trimethylamine and 1, 2 dichlorethane. Concrete values including the speed constant (at different temperatures), reaction order, activation enthalpy, activation entropy, frequency factor and reaction mechanism have been determined.

Rev. Chim., **21**, 1970, nr. 2, p. 71
D.C. 547.233.4'131

A. Russu, E. Oprescu, N. Goidea: **The calculus of a mathematical model for determining the influence of some precipitations parameters on the structural and textural properties of alumina**

The authors have studied the influence of some precipitation parameters such as the molar ratio between the reactants, concentration of precipitation solutions (aluminium nitrate and ammonia) precipitation parameters and the addition speed of the aluminium nitrate solution on the structural and textural properties of alumina (cristalline structure, specific surface and distribution of pore volume in the O, 75 000 Å field).
A mathematical programming of the experiments by means of the Box-Wilson method has been carried out and the mathematical models of first degree have been calculated for each physical and structural properties followed; it has been seen from the values of the coefficients of independent variables that the parameters studied do not influence to the same extent the properties of alumina.

Rev. Chim. **21**, 1970, nr. 2 p. 79
D.C. 661.862.22

N. Popovici, T. Ciobanu: **The obtention of nitrogen-rich compound fertilizers with high watersolubility of phosphorus**

Some conclusions of studies carried out in the Socialist Republic of Romania and abroad in order to determine the nutritive effect on plants of the phosphorus from polyphosphates are presented. Various aspects relating to the stability of ternary fertilizers under manufacturing and storing conditions as well as the ,,cigarette-like burning phenomenon'' specific to these types of fertilizers are also described. The two methods of obtaining these types of fertilizers by phosphoric acid and nitric acid respectively are explained as well as th importance of the quality of phosphorus – containing raw materials in both manufacturing processes.
The most representative manufacturing processes of nitrogen-rich compound fertilizers with high water-solubility of methods are described.

Rev. Chim. **21**, 1970, nr. 2 p. 87
D.C. 631.893.12

СОДЕРЖАНИЕ

В. БАДЯ, И. АМБРУШ, М. ИОНЕСКУ

К вопросу хлорирования салициловой кислоты 65

М. БИРО

Кинетика и реакционный механизм при получении 2-хлорэтилтриметиламмония хлорид 71

Н. БЭРБУЛЕСКУ, К. ГРЕФФ

Конденсация 1-п-бутил-4-пиперидона с некоторыми ароматическими алдегидами 75

А. РУСУ, Е. ОПРЕСКУ, Н. ГОЙДЯ

Расчет математической модели для определения влияния ряда параметров осаждения на структурные и текстурные свойства глинозема 79

Н. ПОПОВИЧ; Т. ЧОБАНУ

Получение комплексных удобрении, богатых азотом с повышенной растворимостью фосфора в воде 87

И. А. КРИШАН

Основные параметры титрометрических методов 99

ОХРАНА ТРУДА

З. АЛИСТАР, Г. УРСУ

Скоростной метод определения двуокиси серы в атмосфере 105

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Г. СТЭНЕСКУ, О. РЭДУЛЕСКУ

И.К. спектрофотометрический метод по дозированию смеси орто и паранитрохлорбензена 70

М. ОНЧЕСКУ, И. ПЕТРАРИУ, М. ТЭНЭСЕСКУ

Дифференциальный уровнемер для резервуаров высокого давления 107

В. Бадя, И. Амбруш, М. Ионеску. **К вопросу хлорирования салициловой кислоты.**

В виду определения выгодного способа синтеза 5-хлорсалициловой кислоты, изучали процесс хлорирования салициловой кислоты. Наблюдая влияние различных факторов на общий состав хлорированной массы и изоляцию 5-хлорсалициловой кислоты, установили воспроизводительный и простой способ приготовления этого продукта с большим выходом и большой чистоты.

Rev. Chim. **21**, 1970, nr. 2 p. 65
Д.К. 547.587.1:542.944.1

М. Биро: **Кинетика и реакционный механизм при получении 2-хлорэтилтриметиламмония хлорид**

В этой работе занимаются кинетикой и механизмом реакции в деле получения хлорида 2-хлорэтилтриметиламмония начиная с сырья триметиламины и 1,2 дихлорэтана. Определяют конкретные величины как: константа скорости (при различной температуре), степень реакции, энталпия активации, энтропия активации, факторы частоты и реакционный механизм.

Rev. Chim. **21**, 1970 nr. 2. p. 71
Д.К. 547.233.4 131

А. Русу, Е. Опреску, Н. Гойдя: **Расчет математической модели для определения влияния ряда параметров осаждения на структурные и текстурные свойства глинозема.**

Описывается изучение влияния ряда параметров по осаждению как: молярное отношение между реактивами, концентрация осадочных растворов (азотат алюминия и аммиак) температура осаждения и скорость добавки раствора азотата алюминия на текстурные и структурные свойства глинозема (кристаллическая структура, специфичная поверхность и распределение объема пор примерно 0—75000 Å). Произвели математическое программирование опытов, применяя метод Бокс-Вильсон и расчитали математические модели I-ой степени для каждого исследуемого физико-структурального свойства; из величин коэффициентов независимых переменных следует что изучаемые параметры не влияют в одинаковой мере на свойства глинозема.

Rev. Chim. **21**, 1970, nr. 2. p 79
Д.К. 661.862.22

Поп вич, Т. Чобану: **Получение комплексных удобрении богатых азотом с повышенной растворимостью фосфора в воде.**

В статье приводится ряд выводов по исследованиям проведенных за рубежом и в Социалистической Республике Румыния по нутритивному эффекту фосфора из полифосфатов на растения. Приводятся также аспекты в связи с стабильностью третичных удобрении в производственных условиях и при хранении, а также при явлении «сгорания в виде папиросы» свойственного этим сортам. Определяют два метода получения этих типов удобрении посредством фосфорной-соответственно азотной кислот и значение качества сырья содержащего фосфор на оба способа производства этих сортов. Далее описываются наиболее показательные способы производства комплексных удобрении богатых авотом и с повышенной растворимостью фосфора в воде, которые можно получить упомянутыми двумя способами.

Rev. Chim., **21**, 1970, nr. 2, p. 87
Д.К. 661.893.12

INHALT

V. BADEA, I. AMBRUȘ, M. IONESCU

Beiträge zur Chlorierung der Salizylsäure 65

M. BIRO

Kinetik und Reaktionsmechanismus bei der Gewinnung des 2-Chloräthyltrimethylammonium-chlorids 71

N. BĂRBULESCU, C. GREFF

Kondensation des 1-n-Buthyl-4-Piperidins mit einigen aromatischen Aldehyden 75

A. RUSSU, E. OPRESCU, N. GOIDEA

Errechnung eines mathematischen Modells für die Bestimmung des Einflusses einiger Fällungsparameter auf strukturellen und texturellen Eigenschaften der Tonerde 79

N. POPOVICI, T. CIOBANU

Erzeugung von Handelsdüngersortimenten mit reichem Stickstoffgehalt und erhöhter Wasserlöslichkeit des Phosphors.... 87

I. AL. CRIȘAN

Grundparameter der titrametrischen Verfahren 99

ARBEITSSCHUTZ

Z. ALISTAR, GH. URSU

Schnellverfahren zum Nachweis des Schwefelbioxyds in der Atmosphäre..... 105

KURZREFERATE

G. STĂNESCU, O. RĂDULESCU

Spektrophotometrisches Infrarotverfahren zur Dosierung der Gemische von Orto- und Paranitrochlorbenzol 70

M. ONCESCU, I. PETRARIU, M. TĂNĂSESCU

Differential-Pegelmesser für Hochdruckbehälter 107

V. Badea, I. Ambruș, M. Ionescu: **Beiträge zur Chlorierung der Salizylsäure**

Im Hinblick auf die Festlegung eines vorteilhaften Syntheseverfahrens der 5-Chlorsalizylsäure wurde der Chlorierungsprozess der Salizylsäure untersucht.
Es wurde der Einfluss der verschiedenen Faktoren auf die gesamte Zusammensetzung der chlorierten Masse und die Trennung der 5-Chlorsalizylsäure verfolgt und ein einfaches wiederholbares Verfahren zur Bereitung dieses Erzeugnisses mit hoher Ausbeute und einem bedeutenden Reinheitsgrad entwickelt

Rev. Chim. **21**, 1970, nr. 2, p. 65
D.K. 547.587.1:542.944.1

M. Biro: **Kinetik und Reaktionsmechanismus bei der Gewinnung des 2-Chloräthyltrimethylammonium-chlorids**

Der Verfasser bezieht sich auf die Kinetik und den Reaktionsmechanismus bei der Gewinnung des 2-Chloräthyltrimethylammonium, wobei als Ausgangsstoffe Trimethylamin und 1,2-Dichlorethan verwendet werden.
Es werden konkrete Werte wie Geschwindigkeitskonstanten (bei verschiedenen Temperaturen), Reaktionsgrösse, Aktivierungsenthalpie, Aktivierungentropie, Frequenzfaktor und Reaktionsmechanismus bestimmt.

Rev. Chim. **21**, 1970, nr. 2, p. 71
D.K. 547.233.4'131

A. Russu, E. Oprescu, N. Goidea: **Errechnung eines mathematischen Modells für die Bestimmung des Einflusses einiger Fällungsparameter auf die strukturellen und texturellen Eigenschaften der Tonerde**

Die Verfasser untersuchten den Einfluss einiger Fälllungsparameter wie Konzentration der Fällungslösungen (Aluminiumnitrat und Ammoniak) Fällungstemperatur und Beifügungsgeschwindigkeit der Aluminiumnitratlösung auf die strukturellen und texturellen Eigenschaften der Tonerde (kristalline Struktur, spezifische Oberfläche und Verteilung des Porenvolumens im Bereich 0–75 000 Å).
Es wurde eine mathematische Programmierung der Experimente mit Hilfe der Box-Wilson-Methode vorgenommen und mathematische Modelle erster Grösse für jede der untersuchten physikalischen und strukturellen Eigenschaften berechnet; aus den Werten der Koefizienten der unabhängigen Variablen geht hervor, dass die untersuchten Parameter nicht im gleichen Masse die Eigenschaften der Tonerde beeinflussen.

Rev. Chim. **21**, 1970, nr. 2 p. 79
D.K. 661.862.22

N. Popovici, T. Ciobanu: **Erzeugnung von Handelsdüngersortimente mit reichem Stickstoffgehalt und erhöhter Wasserlöslichkeit des Phosphors**

Der Aufsatz umfasst einige Schlussfolgerungen der im Ausland in der SR Rumänien unternommenen Forschungen in bezug auf die Nährkraft des Phosphors aus Polyphosphaten für Pflanzen.
Ferner werden Aspekte im Zusammenhang mit der Stabilität der ternären Düngemittel unter den Herstellungs- und Lagerungsbedingungen wie auch die, diesen Mitteln eigene Erscheinung der „Zigarrenverbrennung„ dargelegt. Es werden die beiden Herstellungsverfahren dieser Düngemittelarten beschrieben, die auf der Basis von Phosphorsäure bzw. Salpertersäure betrugen und die Bedeutung der Qualität der Phosphorrohstoffe auf die beiden Herstellungsverfahren dieser Düngemittel unterstrichen. Fortfahrend werden die repräsentativsten Herstellungsarten der komplexen Düngemittel beschrieben, die einen reichen Stickstoffgehalt und eine erhöhte Wasserlöslichkeit des Phosphors aufweisen und durch die obenerwähnten Verfahren hergestellt werden können.

Rev. Chim. **21**, 1970, nr. 2, p. 87
D.K. 631.893.12

SOMMAIRE

V. BADEA, I. AMBRUŞ, M. IONESCU:

Contributions à la chloruration de l'acide salicylique 65

M. BIRO

La cinétique et le mécanisme de réaction lors de l'obtention du chlorure de 2-chloréthyltriméthylammonium 71

N. BĂRBULESCU, C. GREFF

La condensation de la l-n-pipéridone avec certaines aldéhydes aromatiques... 75

A. RUSSU, E. OPRESCU, N. GOIDEA

Le calcul d'un modèle mathématique pour déterminer l'influence de certains paramètres de précipitation sur les propriétés structurales et texturales de l'alumine 79

N. POPOVICI, T. CIOBANU

L'obtention de différents types d'engrais composés, riches en azote et ayant une solubilité élevée du phosphore en eau 87

I. AL. CRIŞAN

Les paramètres fondamentaux des méthodes titrimétriques 99

PROTECTION DU TRAVAIL

Z. ALISTAR, GH. URSU

Méthode rapide de détermination du bioxyde de soufre dans l'atmosphère 105

BRÈVES COMMUNICATIONS

G. STĂNESCU, O. RĂDULESCU

Méthode spectrophotométrique en IR pour le dosage des mélanges d'orto- et paranitrochlorebenzene 70

M. ONCESCU, I. PETRARIU, M. TĂNĂSESCU

Instrument à niveler différentiel pour écipients de haute pression..... 107

V. Badea, I. Ambruş, M. Ionescu: **Contributions à la chloruration de l'acide salicylique**

En vue d'établir un procédé avantageux pour réaliser la synthèse de l'acide 5-chloresalicylique, on a étudié le processus de chloruration de l'acide salicylique. En étudiant l'influence des différents facteurs sur la composition totale de la masse chlorurée et en poursuivant l'isolation de l'acide 5-chloresalicylique, on a établi un processus reproductible et simple pour la préparation de ce produit à des rendements élevés et une haute pureté.

Rev. Chim. **21,** 1970, nr. 2, p. 65
C.D. 547.587.1:542.944.1

M. Biro: **La cinétique et le mécanisme de réaction lors de l'obtention du chlorure de 2-chloréthyltriméthylammonium**

L'article s'occupe de la cinétique et du mécanisme de réaction dans le cas de l'obtention du chlorure de 2-chloréthyltriméthylammonium à partir de matières premières telles que la triméthylamine et le 1, 2 dichloréthane.
Les valeurs concrètes de la constante de vitesse (à différentes températures), l'ordre de réaction, l'entalpie d'activation, l'entropie d'activation, le facteur de fréquence et le mécanisme de réaction sont déterminés.

Rev. Chim. **21,** 1970, nr. 2, p. 71
C.D. 547.233.4'131

A. Russu, E. Oprescu, N. Goidea: **Le calcul d'un modèle mathématique pour déterminer l'influence de certains paramètres de précipitation sur les propriétés structurales et texturales de l'alumine**

On présente l'étude de l'influence de certains paramètres de précipitation tels que: rapport molaire entre les réactants, concentration des solutions de précipitation (azotate d'aluminium et ammoniac), température de précipitation et vitesse d'adjonction de la solution d'azotate d'ammonium sur les propriétés structurales et texturales de l'alumine (structure cristalline, surface spécifique et distribution du volume des pores dans le domaine 0—75 000 Å).
On a effectué une programmation mathématique des expériences, en utilisant la méthode Box-Wilson et on a calculé les modèles mathématiques du -1-er degré pour chaque propriété physico-structurale étudiée; les valeurs des coefficients des variables indépendantes font ressortir que les paramètres étudiés n'influencent pas dans la même mesure les propriétés de l'alumine.

Rev. Chim. **21,** 1970, nr. 2, p. 79
C.D. 661.862.22

N. Popovici, T. Ciobanu: **L'obtention des différents types d'engrais composés, riches en azote et ayant une solubilité élevée du phosphore en eau**

L'article contient certaine conclusions des recherches entreprises à l'étranger et en Roumanie au sujet de l'effet nutritif sur les plantes du phosphore contenu dans les polyphosphates. On discute également les aspects liés à la stabilité des engrais ternaires dans les conditions de fabrication et entreposage, ainsi que le phénomène de brûlage comme la cigarette, qui est propre à ces types d'engrais. On explique les deux méthodes de les obtenir, à savoir par acide phosphorique et respectivement, acide azotique, ainsi que l'importance de la qualité des matières premières phosphorées pour chacune des méthodes.
On décrit ensuite les principaux procédés de fabrication des engrais composés, riches en azote et à solubilité élevée du phosphore en eau, lesquels peuvent être obtenus par des deux méthodes énoncées.

Rev. Chim. **21,** 1970, nr., 2 p. 87
C.D. 631.893.12

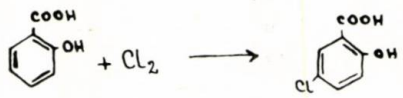
Veronica Badea, I. Ambrus şi Mariana Ionescu

CONTRIBUŢII LA CLORURAREA ACIDULUI SALICILIC

Dintre numeroşii derivaţi sintetizaţi ai acidului salicilic, derivatul clorurat în poziţia para, faţă de grupa fenolică, este cunoscut încă de la sfîrşitul secolului trecut. Acidul 5-clorsalicilic se produce industrial şi este folosit îndeosebi ca intermediar în obţinerea unor produse cu acţiune biologică [1, 2, 3].

Pentru obţinerea acidului 5-clorsalicilic, în literatura de specialitate sînt indicate mai multe metode de sinteză.

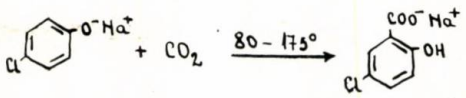
1. Clorurarea directă [4—10] cu clor gazos a acidului salicilic într-o mare varietate de solvenţi, la presiune normală (în general) şi temperatură moderată duce la obţinerea cu randamente bune (82—92%) a acidului 5-clorsalicilic, alături de acizii 3-clorsalicilic şi 3,5-diclorsalicilic [11] (schema 1).



(1)

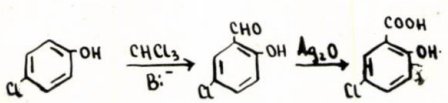
Literatura indică şi alţi agenţi de clorurare, ca hipoclorit de sodiu [12], $HCl + H_2O_2$ [13], clorură de stibiu [14] sau clorură de sulfuril [15] (în acest caz substratul este esterul metilic al acidului salicilic), agenţi care nu pot prezenta interes practic atît datorită randamentelor mici în produs 5-clorurat, cît şi gradului înaintat de impurificare (conţinut în acid diclorsalicilic şi 3-clorsalicilic).

2. O altă metodă de sinteză a acidului 5-clorsalicilic constă în aplicarea reacţiei Kolbe-Schmidt-Mannassé la *p*-clorfenolatul de sodiu [16, 17]. Randamentele indicate sînt mari (83%), iar ceea ce prezintă interes este puritate înaintată, deoarece prin această metodă singurul produs este acidul 5-clorsalicilic (schema 2).



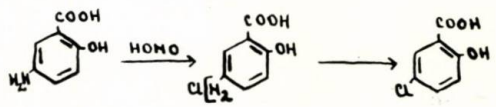
(2)

3. Aplicarea reacţiei Reimer-Tiemann la *p*-clorfenol poate duce fie la obţinerea acidului 5-clorsalicilic, în cazul folosirii tetraclorurii de carbon [18, 19], fie la obţinerea unui amestec de acid şi aldehidă 5-clorsalicilică [20], la utilizarea cloroformului, amestec care poate fi oxidat mai departe pînă la acid cu oxid de argint. Randamentele în acid 5-clorsalicilic nu depăşesc 75% (schema 3).



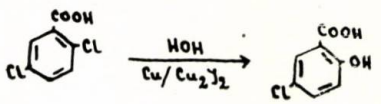
(3)

4. Înlocuirea grupei amino din acidul 5-aminosalicilic, prin diazotarea acesteia urmată de descompunerea clorurii de diazoniu [21], duce la obţinerea acidului 5-clorsalicilic cu randament de 50—80% (schema 4).



(4)

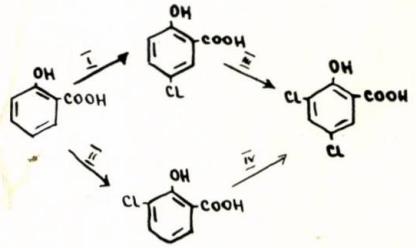
5. O ultimă variantă de preparare a acidului 5-clorsalicilic constă în hidroliza acidului 2,5-diclor, benzoic [22] la 145—150°C, în prezenţa catalizatorilor-pentru care nu sînt indicate randamente (schema 5).



(5)

Din metodele expuse, cu posibilităţi de obţinere a acidului 5-clorsalicilic, interes practic pot prezenta numai clorurarea directă a acidului salicilic şi carboxilarea *p*-clorfenolului. Celelalte căi nu au perspective de aplicare industrială din cauza materiilor prime greu accesibile, numărului mai mare de faze, precum şi a unor dificultăţi tehnologice. Reacţiile de clorurare sau carboxilare se folosesc curent în industria organică de sinteză. Analiza datelor de literatură arată că clorurarea directă dă rezultate bune din punct de vedere economic şi tehnologic. Reacţia Kolbe-Schmidt, deşi duce la un produs pur, necesită aparatură specială, şi folosirea ei nu poate fi justificată decît în cadrul unei producţii mari de acid 5-clorsalicilic sau cuplarea în aceeaşi instalaţie a mai multor produse.

Chimismul reacţiei. Halogenarea directă cu clor gazos a acidului salicilic este descrisă, în general, în literatură [4—10]. În această reacţie pot rezulta trei produşi prin patru reacţii (I — IV), şi anume: acidul 5-clorsalicilic, acidul 3-clorsalicilic şi acidul 3,5-diclorsalicilic. Modul în care iau naştere aceşti produşi este arătat schematic în schema 6.



(6)

Datele din literatura de specialitate nu menţionează însă proporţia în care se formează aceşti produşi în diferite condiţii de reacţie şi nici modul în care s-a

urmărit formarea lor. Mai mult decît atît, datele par a fi uneori contradictorii. Astfel, T i s c e n k o [23] menţionează că clorurarea acidului salicilic în soluţie alcalină dă un amestec de acid 3-clorsalicilic şi 5-clorsalicilic. După un brevet german [24], reacţia similară (în mediu bazic; salicilat + hipoclorit) duce la acid 3-clorsalicilic în timp ce după S c h u l t z e, [12] produsul reacţiei salicilatului dipotasic cu hipoclorit este acidul diclorsalicilic (77%) alături de o cantitate mică (16%) de acid 3-clorsalicilic (la raport molar al reactanţilor 1 : 1). La fel de neprecise par a fi datele în privinţa clorurării în diferiţi solvenţi. Clorurarea în metanol este descrisă că duce la acid 5-clorsalicilic [4], fără a se menţiona că se formează şi alţi produşi. În altă lucrare [25], dimpotrivă, se afirmă că acidul diclorsalicilic poate deveni produs principal de reacţie în metanol, o dată cu creşterea temperaturii peste + 10°C şi chiar la — 5. . . — 7°C acesta însoţeşte acidul 5-clorsalicilic format. Acidul acetic este indicat ca solvent pentru prepararea acidului 5-clorsalicilic [5, 6]; alte indicaţii de literatură [11] menţionează însă că în acest solvent rezultă un amestec de acid 5-clorsalicilic, 3-clorsalicilic şi 3,5-diclorsalicilic. Cercetarea în general a procesului global de clorurare a acidului salicilic a fost necesară pentru elucidarea în mare a controverselor citate. Studiul nu a putut fi atacat decît în urma punerii la punct a unor metode analitice de dozare a acizilor 3-clorsalicilic şi 3,5-diclorsalicilic, în prezenţa acidului 5-clorsalicilic, ca cromatografie cantitativă în strat subţire şi spectre I.R.*. Modul general de lucru şi de prelucrare folosit în studiu a constat în clorurarea acidului salicilic în solvent, cu clor gazos, la rapoarte molare de aproximativ 1:1, urmată de izolarea prin filtrare directă a fracţiunii cristalizată la răcire. Prin concentrarea la sec a filtratului s-a izolat restul de produşi. Analiza celor două fracţiuni a permis astfel stabilirea compoziţiei globale.

Aplicarea acestui mod de lucru a făcut posibil studiul influenţei diferiţilor factori asupra desfăşurării reacţiei.

Influenţa mediului de reacţie. Din datele de literatură menţionate privind clorurarea acidului salicilic s-ar părea că mediul de reacţie are o importanţă majoră în această reacţie în ceea ce priveşte formarea produşilor nedoriţi, acidul 3-clorsalicilic şi acidul 3,5-diclorsalicilic.

Conform teoriei [26] este de aşteptat ca variaţia mediului de reacţie să influenţeze reacţia prin acţiunea sa atît asupra substratului, cît şi asupra reactantului electrofil. Cu cît activarea acestora va fi mai puternică, cu atît selectivitatea reacţiei va fi mai mică şi, deci, se vor obţine mai mulţi produşi secundari.

Lipsa selectivităţii la clorurarea acidului salicilc în soluţie apoasă bazică se datoreşte prezenţei ionului fenolat în molecula substratului, care este astfel puternic activat. Este de aşteptat ca în solvenţii în care activarea intervine numai la nivelul agentului electrofil, selectivitatea reacţiei să varieze invers cu electrofilicitatea acestuia în solventul folosit.

Cunoştinţele privind speciile active electrofile ale clorului în diferiţi solvenţi (utilizaţi în general şi la clorurarea acidului salicilic) ar indica o creştere a selectivităţii reacţiei în funcţie de solvent, în sensul următor:

$$\underset{\text{creşterea specificităţii}}{\overset{\text{HOH MeOH AcOH dizolvanţi nepolari}}{\longrightarrow}}$$

În soluţii apoase, în afară de molecula de Cl_2, pot interveni şi specii, ca ionul de cloroniu, Cl^+ (în mediu neutru şi acid) [27, 28]. În mediu acid mai apare şi ionul de cloroniu, ca urmare a reacţiilor [27, 29, 30]:

$$ClOH + H^+ \rightleftharpoons ClOH_2^+$$
$$ClOH_2^+ \rightarrow Cl^+ + HOH$$

În amestecuri de apă şi solvenţi protici, aceştia din urmă pot fi consideraţi ca purtători posibili ai clorului electrofil, prin echilibre de tipul următor [31]:

$$ClOH + HOAc \rightleftharpoons ClOAc + H_2O$$
$$ClOAc + H^+ \rightleftharpoons ClOAcH^+$$

În acid acetic cu un conţinut mic de apă şi în prezenţa unui catalizator electrofil s-a dovedit [31, 32] că speciile active în clorurare sînt acetatul de cloroniu şi acidul său conjugat; în absenţa acestuia reactantul este chiar molecula de clor. În metanol [33] molecula de clor puternic activată de marea putere de solvatare a metanolului este specia electrofilă. În dizolvanţi aprotici nepolari, desigur că electrofilul este molecula de clor neionizată [34], reactivitatea acesteia putînd deveni însă uneori foarte mare datorită acţiunii catalitice a acidului clorhidric degajat în reacţie, care poate activa starea de tranziţie.

Reactivitatea relativă a speciilor electrofile indicate ar fi următoarea:

$$Cl^+ \text{ şi } ClOH_2^+ \gg ClOAc > Cl — Cl.$$

Studiile întreprinse au cuprins această varietate de solvenţi şi concluziile finale pot fi considerate, în general, în acord cu teoria. Primele lucrări au urmărit determinarea compoziţiei molare (% molare de acid 5-clor-, 3-clor-, şi 3,5-diclorsalicilic) la clorurarea acidului salicilic după procedeele indicate de literatură, procedee care, de obicei, nu dau nici un fel de indicaţii asupra proporţiei diferiţilor produşi formaţi. Rezultatele obţinute, date în tabela 1, arată că în condiţiile cele mai bune de lucru date de literatură se formează un amestec de acizi monoclorsalicilici, cu un conţinut de cel puţin 10% ortoderivat (acid 3-clorsalicilic).

Studiile ulterioare au urmărit determinarea compoziţiei molare la clorurarea acidului salicilic într-o mare varietate de solvenţi sau amestecuri de solvenţi, cuprinzînd atît solvenţi protici, cît şi aprotici, studii care sînt rezumate în tabelele 2 şi 3.

Concluziile care se pot trage în urma analizei datelor din tabelele 1, 2 şi 3, în ceea ce priveşte formarea produşilor secundari la clorurarea directă cu clor gazos, în diferite medii, sînt următoarele:

a. În medii de reacţie ca apă sau apă — acid acetic, apă—metanol, HCl apos, reacţia manifestă o selectivitate foarte mică, la rapoarte molare de aproximativ 1:1 formîndu-se cantităţi apreciabile de acid diclor-

* Lucrările analitice au fost efectuate de R. S i m i o n o v i c i, H. A f t a l i o n, V. P e l l o n i şi E. M i h a l a ş şi nu constituie obiectul prezentei lucrări.

Tabela 1

COMPOZIȚIA MOLARĂ LA CLORURAREA ACIDULUI SALICILIC DUPĂ PROCEDEELE DIN LITERATURĂ

Nr. crt.	Mediu	Temperatură, °C	Raport molar, Cl_2/S	Compoziția molară produs total, % mol			
				3-CS	5-CS	DCS	S
1	MeOH	—5	1,03	11	87	2	—
2	AcOH	+10	0,97	10	87	—	3
3	Clorbenzen	+115	0,96	12	81	2	5

Tabela 2

COMPOZIȚIA MOLARĂ LA CLORURAREA ACIDULUI SALICILIC ÎN SOLVENȚI PROTICI LA — 5 . . . + 10°C

Nr. crt.	Solvent	Rap. molar, Cl_2/S	Compoziția molară produs total, % moli				
			MCS*	3-CS	5-CS	DCS	S
1	HCl 15%	0,3	prezent	—	—	prezent	
2	AcOH glac.	0,97	97	10	87	—	3
3	AcOH 70%	1,00	89	18	71	6	5
4	AcOH 30%	0,87	63	—	—	12	25
5	MeOH 100%	1,03	98	11	87	2	—
6	MeOH 75%	1,07	66	17	49	20,5	13,5

Tabela 3

COMPOZIȚIA MOLARĂ LA CLORURAREA ACIDULUI SALICILIC ÎN SOLVENȚI APROTICI NEPOLARI LA 10°C

Nr. crt.	Solvent	Raport molar mol Cl_2/S	Compoziția molară produs total, % mol				
			MCS	3-CS	5-CS	DCS	S
1	Clorbenzen	0,92	88	11	77	2	10
2	Cloroform	0,95	94	11	83	1	5
3	Tetraclorură de carbon	1,02	97	25	72	2	1

Tabela 4

CLORURAREA ACIDULUI SALICILIC ÎN ACID ACETIC GLACIAL ȘI CLORBENZEN LA DIFERITE TEMPERATURI

Nr. crt.	Solvent	Temperatură °C	Compoziția molară produs total, % mol				
			MCS	3-CS	5-CS	DCS	S
1	AcOH glac.	60—65	95	11	84	1	5
2	AcOH glac.	70—75	96	11	85	—	4
3	AcOH glac.	97—100	97	10	87	1	3
4	Clorbenzen	20	88	11	77	2	10
5	Clorbenzen	115	94	12	81	2	5

* Prescurtările folosite în tabele au următoarele semnificații: MCS = monoclorsalicilic; 3-CS = acid 3-clorsalicilic; 5-CS = acid 5-clorsalicilic; DCS = acid 3,5-diclorsalicilic; S = acid salicilic;

salicilic (pînă la 20%), observîndu-se și o creștere a conținutului în acid 3-clorsalicilic.

b. În acid acetic glacial și în metanol se observă o selectivitate mai mare a reacției, astfel că în acid acetic, chiar la rapoarte molare Cl_2/S de 0,97, nu se formează acid 3,5-diclorsalicilic.

c. În solvenți aprotici nepolari, ca: cloroform, tetraclorură de carbon, clorbenzen se constată că în timp ce în clorbenzen și cloroform conținutul în acid 3-clorsalicilic nu depășește în procente molare 11%, în tetraclorură de carbon acesta este de 25%. Acest rezultat surprinzător la prima vedere s-ar putea datora unui efect catalitic al HCl, de tipul celui menționat, literatura [30] indicînd favorizarea unor asemenea efecte în tetraclorură de carbon.

În concluzie, solvenții adecvați clorurării acidului salicilic la acid 5-clorsalicilic sînt: acidul acetic, clorbenzenul, cloroformul, metanolul. Alegerea celui mai avantajos dintre aceștia se poate face numai după determinarea influenței altor factori asupra reacției de clorurare.

Influența temperaturii de reacție. Datele de literatură referitoare la temperatura de clorurare a acidului salicilic indică temperaturi cuprinse între —5° C (cînd se lucrează în metanol) [4, 25] și 115° C (în clorbenzen) [9, 10]. Este de așteptat că selectivitatea

Tabela 5

CLORURAREA ACIDULUI SALICILIC ÎN ACID ACETIC GLACIAL LA DIFERITE CONCENTRAȚII*

Nr. crt.	g S/100 ml, AcOH	Temperatura, °C	Compoziția molară produs total, % mol				Randament, 5-CS, %	Puritate, %	Impurități în produs izolat, %		
			3-CS	5-CS	DCS	S			3-CS	DCS	S
1	20	+10	10	87	—	3	60	97	3	—	—
2	40	25—50	12	83	—	5	76	95	5	—	—
3	50	25—55	11	84	—	5	77	95	5	—	—

* S-a încercat și clorurarea în soluții mai concentrate de 50 g la 100 ml AcOH, la care însă apar greutăți în prelucrarea masei.

reacției să fie mai mare la temperaturi scăzute, iar o creștere a acesteia să ducă la formarea de cantități mai mari de produși secundari. Pentru a se putea observa o eventuală influență diferențiată a temperaturii asupra reacției în funcție de natura solventului s-au ales pentru studiu un solvent protic și altul aprotic, ambii permițînd și variații suficient de mari de temperatură. Rezultatele sînt date în tabela 4.

Analiza datelor din tabela 4 duce la concluzia că temperatura nu influențează compoziția masei clorurate. Din punct de vedere practic această observație a fost interesantă în alegerea condițiilor optime de clorurare, deoarece a permis (fără riscul modificării compoziției) adoptarea unui interval larg de temperaturi — impuse eventual de alți parametri, ca, de exemplu, de concentrația masei sau de modul de prelucrare.

Deși la prima vedere această concluzie ar părea neverosimilă întrucît este greu de admis că constantele de viteză pentru reacțiile I — IV variază în raport constant una față de alta (ceea ce s-ar reflecta experimental prin compoziția globală a masei de reacție) se poate aprecia mai curînd că această variație s-ar încadra în limita erorilor analitice, astfel că efectul global nu se poate sesiza.

Influența concentrației. Varierea concentrației reactanților ar putea să influențeze compoziția masei clorurate printr-un efect de masă legat de solubilitatea diferită a produșilor în masa de reacție. Totodată, concentrația masei de reacție interesează din punctul de vedere al realizării practice, adică posibilități de omogenizare, transvazare, izolare etc., și al folosirii cît mai complete a aparaturii. Din aceste motive s-a urmărit stabilirea unei concentrații de lucru cît mai mari.

Solvenții luați în studiu au fost cloroform, clorbenzen, acid acetic. Temperaturile de clorurare nu au fost ținute constante în aceste probe, deoarece, după cum s-a arătat, aceasta nu influențează compoziția masei clorurate, astfel putîndu-se adopta o gamă largă de concentrații. Lucrările au urmărit:

— compoziția finală a masei clorurate;

— randamentul obținut prin filtrare directă;

— puritatea produsului rezultat prin filtrare directă.

Studiile efectuate în cloroform au arătat că o creștere a concentrației de la 10 la 30% nu duce la o creștere semnificativă a randamentului (de la 66 la 69%); puritatea produsului izolat a fost cu atît mai mică, cu cît concentrația inițială a fost mai mare.

În clorbenzen concentrația maximă care a putut fi atinsă a fost de 20% (la concentrații mai mari introducerea clorului în masa de reacție fiind îngreuiată de înfundarea barbotorului). În aceste condiții, maximum de randament obținut nu a depășit 70% într-un produs de puritate 97%.

Folosirea acidului acetic ca mediu de reacție a permis efectuarea reacției la concentrații mult mai mari decît în ceilalți dizolvanți, datorită solubilității mărite a acidului salicilic și a acizilor monoclorsalicilici în acest dizolvant. Rezultatele experimentale sînt date în tabela 5.

Din tabela 5 rezultă că o creștere a concentrației acidului salicilic în acid acetic glacial nu influențează compoziția molară a produsului total (la rapoarte molare aproximativ egale), neducînd la creșterea conținutului în D.C.S.

Modul de izolare. Din lucrările experimentale expuse rezultă că solventul de clorurare care permite obținerea unei mase clorurate de calitate satisfăcătoare în condiții tehnologice avantajoase este acidul acetic glacial. În vederea stabilirii unui procedeu practic cît mai simplu de obținere a acidului 5-clorsalicilic de calitate cît mai bună și cu randament cît mai mare, în acest solvent a fost necesar să se stabilească o concentrație optimă de lucru, precum și condițiile de cristalizare. În acest scop s-au efectuat clorurări ale acidului salicilic cu diferite concentrații inițiale de acid salicilic, clorurarea efectuîndu-se la temperaturi de 70—80°C la care practic întreaga masă de clorurare este omogenă. Stabilindu-se că acidul 5-clorsalicilic are o solubilitate redusă în acid acetic diluat, probele pentru găsirea modului celui mai bun de prelucrare a masei de reacție s-au făcut prin diluarea soluțiilor de diferite concentrații de masă totală clorurată în acid acetic cu diferite volume de apă și filtrarea la diferite temperaturi. În urma acestor încercări s-a constatat:

a. Toate probele cu concentrația inițială de 1 g S/ml AcOH au dat dificultăți considerabile la prelucrare (filtrare, transvazare), aceasta indiferent de gradul de diluare cu apa.

b. La probele cu concentrația inițială de 0,5 g S/ml AcOH s-a observat că o importanță majoră în obținerea unui produs calitativ superior o prezintă regimul de cristalizare. Dacă apa de diluare se adaugă după răcirea masei clorurate sau răcirea se face repede prin diluarea masei calde cu apă rece, produsul înglobează cantități mărite de acid 3-clorsalicilic. Din acest motiv, pentru prelucrare s-a adoptat diluarea cu apă

caldă (70°C) urmată de răcirea lentă a masei, care asigură obținerea unui produs calitativ foarte bun. Influența gradului de diluare, precum și a temperaturii de răcire se reflectă în exemplele date în tabela 6.

Tabela 6

Nr. crt.	Raport, AcOH/HOH	Temperatura de filtrare, °C	Randamentul, %	Puritatea, %
1	1 : 3	+ 2	95	90
2	1 : 3	+25	87	97
3	1 : 1,5	+25	93	99

În concluzie, se constată că din masa de clorurare care conține aproximativ 12% acid 3-clorsalicilic, se pot izola diverse calități de acid 5-clorsalicilic în funcție de condițiile de prelucrare. Cum era și de așteptat, randamentul de izolare variază invers cu calitatea produsului obținut.

Pentru a vedea în ce măsură calitatea produsului izolat prin modul de prelucrare stabilit mai înainte este afectată de gradul de clorurare, s-au efectuat probe de clorurare la diferite rapoarte molare Cl_2/acid salicilic, redate în tabela 7.

Tabela 7

INFLUENȚA RAPORTULUI MOLAR ASUPRA RANDAMENTULUI ȘI CALITĂȚII ACIDULUI 5-CLORSALICILIC IZOLAT

Nr. crt.	Raport molar	Randament, %	Puritate, %	Impurități, %		
				3-CS	DCS	S
1	0,9	74	97	3	—	—
2	0,95	83	97	3	—	—
3	0,97	85	97	3	—	—
4	1,00	87	97	3	—	—
5	1,02	87	96	3	1	—
6	1,06	*	*	*	7	—
7	1,13	*	*	*	15	—

* Metodele analitice stabilite nu au permis determinarea conținutului în acid 3-clorsalicilic și, deci, nici a randamentului și purității acidului 5-clorsalicilic.

Din tabelă se desprind următoarele observații:

1. Randamentele în acidul 5-clorsalicilic sînt, după cum era și de așteptat, maxime la rapoarte molare mari, dar apropiate de 1 (0,97—1,02).

2. Depășirea raportului molar peste 1,00 duce la izolarea, în condițiile de lucru stabilite, a unui produs impurificat cu acid 3,5-diclorsalicilic.

3. Rapoarte molare cuprinse între 0,9 și 0,95 duc la micșorarea randamentului în acid 5-clorsalicilic, fără însă a influența puritatea produsului izolat.

Concluzii

1. Pe baza unei analize critice a datelor de literatură, s-a stabilit că procedeul cel mai avantajos de preparare a acidului 5-clorsalicilic fără a necesita investiții speciale este clorurarea directă a acidului salicilic.

2. În vederea punerii la punct a unui procedeu de sinteză a acidului 5-clorsalicilic de puritate avansată și cu randamente optime, s-au studiat procesul de clorurare a acidului salicilic și influența diferiților factori (mediu de reacție, temperatura, concentrația etc.) asupra compoziției masei totale de clorurare, stabilindu-se proporția de formare a produșilor secundari în diferite condiții. De asemenea, s-a urmărit un mod de prelucrare a masei de reacție care să permită izolarea cît mai completă a acidului 5-clorsalicilic.

3. Procedeul pus la punct permite obținerea pe cale simplă și avantajoasă a acidului 5-clorsalicilic de diferite grade de puritate cu randamente mari.

Bibliografie

1. Schraufstaetter, E., Meiser, W. și Goennert, R. În: Z. Naturforsch., **166**, 1961, p. 95.
2. Wilder Smith, A. E. În: Arch. Pharm., **295**, 1962, p. 455.
3. Ciampa, G. În: Ann. Chem. **54**, 1964, p. 975.
4. Ledochowski, Z. În: Roczniki Chem., **36**, 1962, p. 827.
5. Hirwe, N. W. În: Proc. Ind. Chem. Soc., 8 A, 1938, p. 208.
6. König, J. și Kolb, H. (Lech. — Chem. Gersthofen) — Brevet german, 824342/1951; C.A. **49**, 1955, p. 6 992.
7. Hübner, H. și Breuken, O. În: Ber. deutsch. Chem. Ges., **6** A. 1873, p. 174.
8. * * * BASF — Brevet german 137118, 1902; Frdl. **7**, p. 126.
9. Behli, A. F., Braude, M. B., Vorobeva, E. G. și Svedova, V. U. În: Med. Prom., **19**, nr. 9, 1965, p. 25.
10. Brown, A. E. (General Aniline & Film Corp.) Brevet S.U.A. 2811547, 1957; C.A. **52**, 1958, p. 5 469.
11. Kirk-Othmer. Encyclopedia of Chemical Technology (The Interscience Encyclopedia, Inc. New-York) **12**, 1954, p. 46.
12. Cohn, L. și Schultze, F. În: Ber. deutsch, Chem. Ges., **38**, 1905, p. 3 303.
13. Leulier, A. și Pinet, L. În: Bull. Soc. Chim. Belges, **41**, nr. 4, 1927, p. 1 363.
14. Beilstein, F. În: Ber. deutsch Chem. Ges., 8, 1875, p. 816.
15. Mazzari, G. În: Gazz., Chim. Ital., **29**, 1889, p. 342.
16. Baine, O. și Adamson, S. F. În: J. Org. Chem. **19**, 1954, p. 510.
17. Wildreem, F. — Brevet german, 29939/1885 — Frdl, **1**, 234.
18. Hass, S. În: Ber. deutsch. Chem. Ges. **10**, 1877, p. 2 190 cf. C II, 1913, p. 1 641.
19. Kandau, M. — Brevet german 258887, 1876, Frdl., **11**, p. 208.
20. Verzele, M. și Sion, H. În: Bull. Soc. Chim. Belges, **65**, 1957, p. 627.
21. Weyl, H., Traum, M. și Marcel, S. În: Ber. deutsch. Chem. Ges. **55**, 1922, p. 2 664.
22. Goldberg, A. A. În: J. Chem. Soc., 1957, p. 4 368.
23. Tischtschenko, În: J. ruskovo. fiz. him. Obșcestvo, **60**, 1928, 162, C. II, 1928, p. 767.
24. Schütz, F. (Feldmühle Papier und Zellstoffwerke A. G.) — Brevet german, 827805, 1962; C.A. **50**, 1956, p. 4 221.
25. Polazek, E. În: Rocznik Chem, **10**, 1930, p. 770.
26. Ingold, C. K. Structure and Mechanism in Organic Chemistry (Cornell University Press, Ithaca-New York) 1953, p. 288.
27. Nenițescu, C. D. Chimie organică, Ed. tehnică, 1960.
28. Gardner Swain, C. și Ketley, A. I. În: J. Am. Chem. Soc. 77, 1955, p. 3 410.
29. De la Mare, P.B.D., Ketley, A.D. și Vernon, C. A. În: J. Chem. Soc., 1954, p. 1 290.
30. Derbyshire D. H. și Waters, W. A. În: J. Chem. Soc. 1951, 73.
31. De la Mare, P. B. D., Hilton, J. C. și Vernon, C. A. În: J. Chem. Soc. 1960, p. 4 039.
32. De la Mare, P. B. D., Hilton, J. C. și Warma, S. În J. Chem. Soc. 1960, p. 4 044.
33. Andrews, L. J. și Keefer, R. N. În: J. Amer. Chem. Soc. **81**, 1959, p. 1 063.
34. Gould, E. Mechanism and Structure in Organic Chemistry, (Holt Rinehardt and Winston), New York, ed. 1962.

◇ ◇ ◇

★ ★ ★ SCURTE COMUNICĂRI ★ ★ ★

Graţiela Stănescu şi Olga Rădulescu: **Metodă spectrofotometrică în infraroşu pentru dozarea amestecurilor de orto-şi paranitroclorbenzen**

În literatura de specialitate se citează metoda spectrofotometrică în infraroşu, pentru stabilirea concentraţiei izomerilor, nitroclorbenzenului [1, 5].

În lucrarea de faţă se descrie o metodă spectrofotometrică în infraroşu pentru dozarea izomerilor orto- şi paranitroclorbenzen, rezultaţi în procesul de nitrare a clorbenzenului.

Metoda constă în măsurarea intensităţii benzilor de absorbţie de la 535 cm^{-1}, pentru paranitroclorbenzen şi 650 cm^{-1}, pentru ortonitroclorbenzen, prin metoda liniei de bază, pe baza unor curbe etalon stabilite pe amestecuri de cei doi izomeri p.a. Conform datelor de literatură [1], metanitroclorbenzenul, eventual prezent în amestec în proporţie de 1—2%, nu deranjează determinarea cantitativă a celorlalţi doi componenţi.

Ca aparatură s-a utilizat spectrofotometrul de infraroşu UR-10 — Zeiss — Jena. Probele au fost analizate în soluţie de tetraclorură de carbon, de concentraţie 5%, în cuve de 0,0258 şi 0,041 cm KBr.

Selecţionarea benzilor de dozare de la 535 şi 650 cm^{-1}, respectiv pentru paranitroclorbenzen şi ortonitroclorbenzen ,s-a efectuat pe baza analizării spectrelor infraroşii ale substanţelor pure. Conform referinţelor de literatură [1—4] , aceste benzi caracterizează vibraţia de valenţă C—Cl.

Pentru determinarea izomerului paranitroclorbenzen în prezenţa ortonitroclorbenzenului şi a ortonitroclorbenzenului în

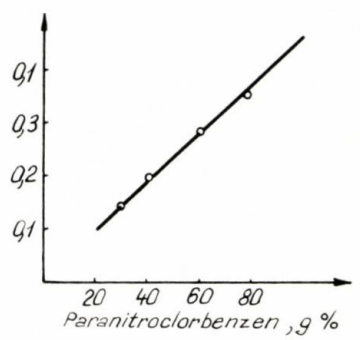


Fig. 1.

prezenţa celuilalti zomer, s-au stabilit graficele din figurile 1 şi 2. Graficul din figura 1, care se referă la dozarea paranitroclorbenzenului, a fost obţinut măsurînd absorbanţa benzii de la 535 cm^{-1}, pe amestecuri de 20—80% paranitroclorbenzen şi respectiv 80—20% ortonitroclorbenzen substanţe p.a., utilizînd cuva de 0,0258 cm KBr. Graficul din figura 2, referitor la stabilirea concentraţiei în ortonitroclorbenzen, s-a obţinut măsurînd absorbanţa benzii de la 650 cm^{-1}, pe amestecuri de 20—80% ortonitroclorbenzen şi, respectiv, 80—20% paranitroclorbenzen, în cuva de 0,041 cm KBr.

Tabela 1

Nr. crt.	Paranitroclorbenzen introdus, g	Paranitroclorbenzen găsit, g	Diferenţa,	E, %
1	0,1322	0,1289	—0,0033	—2,49
2	0,1249	0,1220	—0,0029	—2,32
3	0,3719	0,3756	+0,0037	+0,99
4	0,2812	0,2855	+0,0043	+1,52

Tabela 2

Nr. crt.	Ortonitroclorbenzen introdus, g	Ortonitroclorbenzen găsit, g	Diferenţa	E, %
1	0,3678	0,3743	+0,0065	+1,76
2	0,3751	0,3793	+0,0042	+1,12
3	0,1281	0,1260	—0,0021	—1,64
4	0,2188	0,2133	—0,0055	—2,51

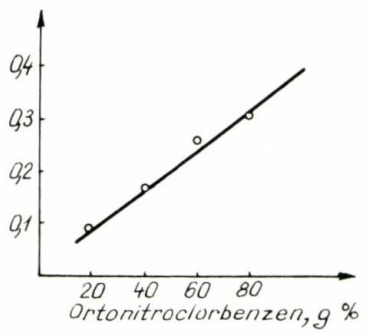


Fig. 2.

Metoda propusă a fost verificată pe o serie de amestecuri sintetice de cei doi izomeri, substanţe p.a., precum şi pe diverse adaosuri de substanţe pure la probe tehnice analizate prin metoda descrisă.

În tabelele 1 şi 2 sînt redate rezultatele obţinute la dozarea para- şi ortonitroclorbenzenului prin metoda descrisă.

După cum rezultă din tabele, în ambele cazuri eroarea metodei nu depăşeşte ± 2,5%.

Concluzii

Se descrie o metodă spectrofotometrică în infraroşu de dozare a orto- şi paranitroclorbenzenului, pe baza unor curbe etalon.

Precizia metodei este de ± 2,5%.

1. Pozdusev, V. A. E. şi Levin. S. În: J. Anal. Him., **14**, 1959, p. 128.
2. Avram, M. şi Mateescu, G. Spectroscopia în infraroşu, Bucureşti, 1968.
3. Szymanski, H. Infrared band Handbook, New-York, 1963.
4. Bellanny, L. J. The Infrared spectra of Complex molecules 1954, — London.
5. Kolbasov, V. I. Zavodsk Labor, **28**, 1962, p. 1 326.

M. Biro

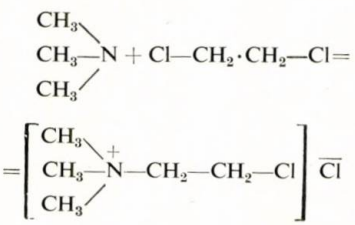
Cinetica și mecanismul de reacție la obținerea clorurii de 2—cloretiltrimetilamoniu

Obținerea clorurii de 2-cloretiltrimetilamoniu din materii prime, ca trimetilamină și 1,2-dicloretan, s-a făcut într-o instalație discontinuă, la temperatură și presiune moderată, realizînd un randament de peste 95% și o puritate ridicată a produsului finit de peste 99%.

Prezenta lucrare nu se va ocupa cu partea tehnologică a acestui proces, ci numai cu probleme de cinetică și de mecanism de reacție.

Determinarea ordinului de reacție

Reacția de formare a clorurii de 2-cloretiltrimetilamoniu din trimetilamină și 1,2-dicloretan se poate reda prin următoarea ecuație:



(1)

Pentru stabilirea ordinului de reacție s-au făcut mai multe măsurări. Din rezultatele experimentale s-a calculat ordinul de reacție cu mai multe metode.

Metoda diferențială

În scopul determinării ordinului de reacție cu metoda diferențială s-a urmărit variația concentrației C, a trimetilaminei în timpul t.

Din valorile obținute s-a trasat curba redată în figura 1. Din curba $C - t$ s-a determinat în mod grafic [1] derivata curbei în diferite puncte obținute experimental, obținînd vitezele de reacție $\left(-\frac{dc}{dt} = v\right)$ în aceste puncte [2].

Reacția fiind de un ordin necunoscut n, viteza de reacție la un moment dat este redată cu ecuația:

$$v = k \cdot c^n \qquad (2)$$

De aici, prin logaritmare, rezultă:

$$\log v = \log k + n \log C \qquad (3)$$

Reprezentînd perechile de valori $\log v - \log C$ într-un grafic, se obține o dreaptă al cărei coeficient unghiular determină ordinul de reacție n.

În cazul de față, valorile concrete au fost reprezentate în figura 2, obținînd pentru coeficientul unghiular valoare de 1,00.

Acest rezultat a confirmat așteptările, deoarece în această serie de experiență s-a lucrat cu un mare exces de 1,2-dicloretan față de trimetilamină, raportul molar 1,2-dicloretan/trimetilamină fiind de 24.4/1, deci se poate considera că concentrația 1,2-dicloretanului a rămas constantă în cursul determinării, variind numai concentrația trimetilaminei, deci ordinul obținut este ordinul parțial față de trimetilamină.

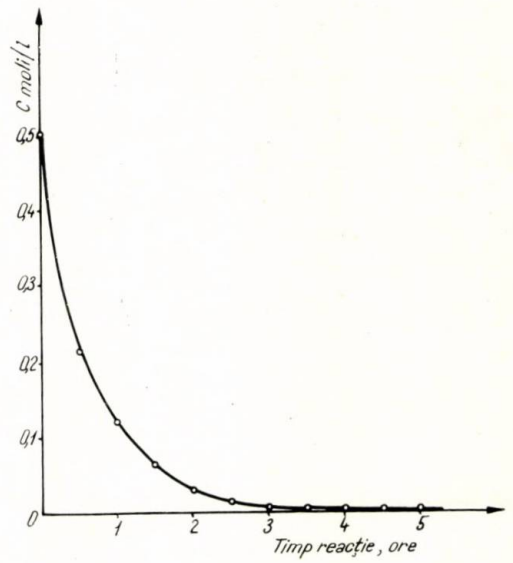


Fig. 1. Variația concentrației trimetilaminei în funcție de timpul de reacție.

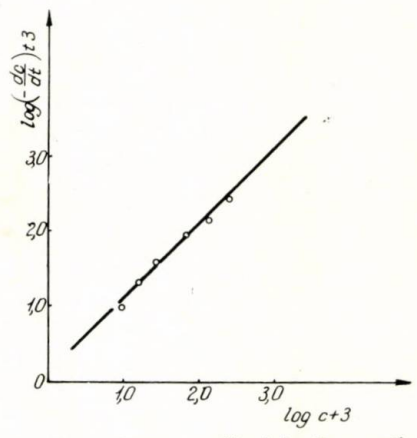


Fig. 2. Determinarea ordinului de reacție prin metoda diferențială.

Tabela 1

CALCULAREA CONSTANTEI DE VITEZĂ LA 60°C FOLOSIND ECUAȚIA INTEGRATĂ, PENTRU REACȚIILE BIMOLECULARE

Timp, h	Concentrație C.C.C, moli/l	$\log \frac{(b-x)}{(a-x)}$	k, calculat după formula (4), $l \cdot moli^{-1}h^{-1}$	k, determinat grafic, $l \cdot moli^{-1}h^{-1}$
1,5	0,270	0,75128	0,00878	
3,0	0,486	0,79727	0,00879	
4,5	0,645	0,83569	0,00820	0,00878
6,0	0,852	0,89487	0,00885	
7,5	0,966	0,93095	0,00837	

Medie: 0,00863

x — concentrația C.C.C. la momentul, t;
C.C.C — clorură de 2-cloretiltrimetilamoniu;
a — 2,08 moli/l trimetilamină;
b — 10.48 moli/l dicloretan.

Metoda grafică pentru determinarea ordinului parțial față de trimetilamină a dus la același rezultat, obținînd pentru ordinul de reacție o valoare de 1,04.

Metoda integrală

Pentru verificarea ordinului global de reacție s-a presupus că ordinul reacției este doi. Folosind perechi ale valorilor concentrație-timp și ecuația integrată pentru reacțiile bimoleculare [3]:

$$\frac{1}{b-a} \ln \frac{a(b-x)}{b(a-x)} = kt \qquad (4)$$

Din fiecare valoare s-a calculat constanta de viteză, găsind că rămîne constantă într-un interval larg de variație a concentrației, deci ordinul de reacție presupus este ordinul real. Rezultatele experimentale sînt redate în tabela 1. Determinările au fost efectuate la 60°C.

După cum rezultă din tabela 1, constanta de viteză calculată, presupunînd că reacția între 1,2-dicloretan și trimetilamină este bimoleculară, rămîne constantă cu variația concentrației.

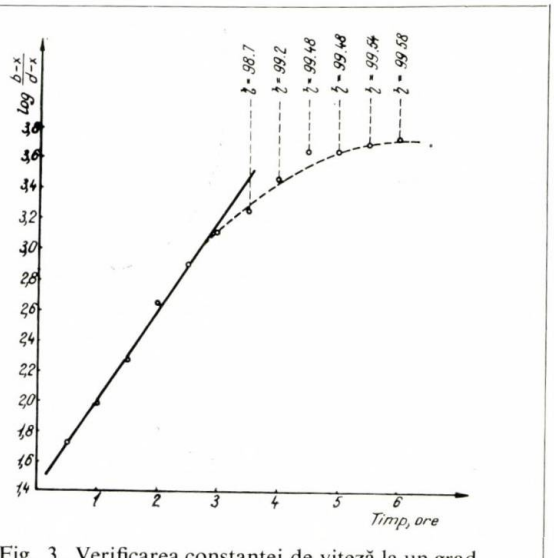


Fig. 3. Verificarea constantei de viteză la un grad foarte avansat de transformare.

Cu ajutorul datelor din tabela 1, s-a determinat constanta de viteză și pe cale grafică, obținînd valoarea indicată în tabelă, ceea ce este în bună concordanță cu cea găsită cu metoda integrală.

Din datele obținute pînă în prezent rezultă că reacția între 1,2-dicloretan și trimetilamină este, în ansamblu, o reacție de ordinul doi (ordinul parțial față de trimetilamină este unu, deci și față de 1,2-dicloretan ordinul trebuie să fie unu).

Se menționează că în această lucrare concentrațiile componentelor au fost considerate egale cu activitatea.

Pentru a verifica dacă constanta de viteză rămîne constantă cu variația concentrațiilor inițiale ale reactanților, s-au efectuat determinări variind concentrația trimetilaminei în limitele 0,3—2,08 moli/l. Rezultatele sînt redate în tabela 2.

Cum este cunoscut, viteza specifică k, este independentă de concentrație, fiind o mărime caracteristică a reacției la o anumită temperatură și într-un mediu de reacție definit și constant.

Această independență este foarte bine ilustrată cu datele concrete din tabela 2. Abaterile mici față de valoarea medie a lui k se datoresc, în cazul acesta, erorilor de analiză și de termostatare.

Tabela 2

INFLUENȚA CONCENTRAȚIEI INIȚIALE A REACTANTULUI ASUPRA CONSTANTEI DE VITEZĂ, TEMPERATURA DE REACȚIE 80°C

Concentrația trimetilaminei, moli/l	k, $l \cdot moli^{-1}\ h^{-1}$	Eroarea medie pătratică, %
2,08	0,0400	+1,10
0,61	0,0415	—0,735
0,40	0,0414	—0,612
0,39	0,0402	+0,856
0,30	0,0414	—0,612

Medie: 0,0409

Într-o serie de experiențe s-a verificat dacă constanta de viteză rămîne neschimbată și la un grad foarte avansat de transformare. Pentru aceasta s-a urmărit desfășurarea reacției pînă la o conversie de 99,58%. Determinînd compoziția amestecului de reacție din 0,5—0,5 ore și reprezentînd valorile $\log \frac{b-x}{a-x}$ în funcție de timp (fig. 3), s-a constatat că valorile găsite pînă la o conversie de 98% se așează pe o dreaptă. Calculînd valorea lui k din panta dreptei, s-a găsit 0,119 $l \cdot moli^{-1} \cdot h^{-1}$ (temperatura de lucru 97,5°C), care este în concordanță bună cu media valorilor calculate pînă la această conversie cu ajutorul formulei (4), găsind pe această cale pentru k o valoare de 0,120 $l \cdot moli^{-1} \cdot h^{-1}$.

Peste conversia de 98%, valorile reprezentate în figura 3 indică o curbură evidentă, ceea ce înseamnă că ordinul de reacție devine fracționar, iar constanta de viteză are valori din ce în ce mai mici.

O viteză de reacție mai mică peste conversia de 98% se poate explica prin acțiunea de frînare a produsului de reacție care este prezent într-o concentrație mare. În afară de aceasta, la această conversie avansată activitățile nu pot fi considerate egale cu unitatea fără să se facă o eroare.

Cu toate că constanta de viteză nu rămîne constantă la un grad de transformare foarte ridicată, deci nici ordinul de reacție nu rămîne riguros doi la acest grad de transformare, cum s-a arătat, totuși concluziile trase se consideră valabile, deoarece descriu în mod just procesul în domeniul care are importanță practică.

Determinarea entalpiei de activare, a entropiei de activare și a factorului de frecvență

Pentru obținerea valorilor concrete ale entalpiei de activare, ale entropiei de activare și ale factorului de frecvență s-au măsurat valorile constantei de viteză la diferite temperaturi. Datele experimentale sînt redate în tabela 3.

Tabela 3

Temperatura, °C	$k \cdot 10^2$, $l \cdot mol^{-1} \cdot h^{-1}$
30	0,063
40	0,18
60	0,87
80	4,00
97,5	11,80

Pentru determinarea entalpiei de activare și a entropiei de activare s-a folosit ecuația lui Eyring și Polanyi, care exprimă relația între aceste valori și constanta de viteză, în cazul complexului de tranziție [4]:

$$k = \varkappa \frac{\mathbf{k}T}{h} e^{\Delta S^{\ddagger}/R} e^{-\Delta H^{\ddagger}/RT} \qquad (5)$$

unde:

$\Delta S^{\ddagger}$ reprezintă entropia de activare;
$\Delta H^{\ddagger}$ — entalpia de activare;
$\frac{\mathbf{k}}{h}$ — factorul de frecvență universal;
$\varkappa$ — coeficientul de transmisie (care în cazul de față a fost considerat egal cu 1).

Reprezentînd valorile concrete ale lui $\log \frac{k}{T}$ din tabela 3, în funcție de $\frac{1}{T}$, se obține o dreaptă (fig. 4) a cărei pantă este egală cu $\frac{-\Delta H^{\ddagger}}{R}$, de unde s-a calculat entalpia de activare, găsind o valoare de 16,7 kcal/mol.

Entropia de activare a fost determinată pe cale grafică, pentru intervalul de temperatură studiat din valoarea ordonatei la origine, care este egal cu $\frac{\mathbf{k}}{h} e^{\Delta S^{\ddagger}/R}$ (fig. 4), găsind o valoare de — 17,9 $cal.grad^{-1} \cdot mol^{-1}$.

Din ecuația (5) rezultă, pentru factorul de frecvență din ecuația lui Arrhenius:

$$A = \varkappa \frac{\mathbf{k}T}{h} e^{\Delta S^{\ddagger}/R} \qquad (6)$$

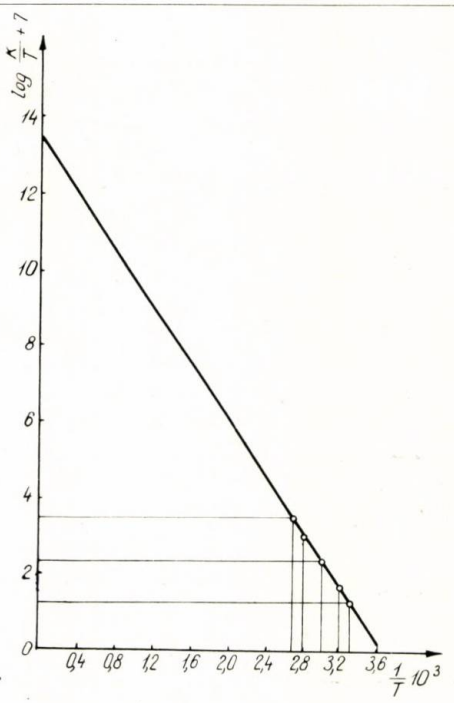


Fig. 4. Variația $\log \frac{k}{T}$ în funcție de $\frac{1}{T}$.

Ecuația (6) a fost folosită pentru determinarea factorului de frecvență la temperatura de 353 °K, considerînd $\varkappa = 1$:

$$A = 208 \times 353 \times 10^{10} \cdot e^{\frac{-17 \cdot 9}{1 \cdot 987}} = 8 \cdot 81 \times 10^8 \, l \cdot mol^{-1} \cdot h^{-1} \qquad (7)$$

Examinînd valorile obținute, se constată că valoarea entropiei de activare este relativ mică, totuși reacția este destul de lentă, datorită valorii mici a factorului de frecvență. Valorile mici ale factorului de frecvență sînt caracteristice, pentru reacțiile în care se formează săruri cuaternare de amoniu.

Valoarea de —17,9 $cal.grad^{-1} \cdot mol^{-1}$ a entropiei de activare arată că în complexul activat gradele de libertate ca număr s-au micșorat.

Folosind valorile concrete obținute, ecuația (5) pentru constanta de viteză se poate scrie în forma următoare (8), cu ajutorul căreia se poate calcula constanta de viteză pentru orice temperatură:

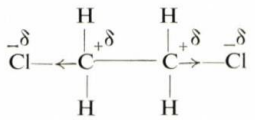
$$k = \varkappa \cdot \frac{\mathbf{k}T}{h} e^{-17 \cdot 9/R} e^{-16 \cdot 7/RT} \qquad (8)$$

Mecanismul reacției de formare a clorurii de 2-cloretiltrimetilamoniu

Datele cinetice referitoare la ordinul reacției de formare a clorurii de 2-cloretiltrimetilamoniu din trimetilamină și 1,2-dicloretan au indicat că este o reacție de ordin global 2, și reacția este de ordinul unu atît față de trimetilamină, cît și față de 1,2-dicloretan.

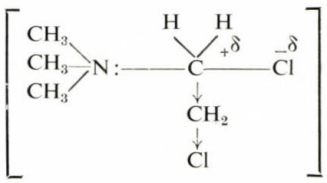
Mecanismul acestei reacții bimoleculare se poate explica în felul următor: trimetilamina posedă o pereche de electroni neparticipanți, datorită cărora are o afinitate pentru molecula unui atom sărac în electroni.

În molecula 1,2-dicloretanului, din cauza electronegativității puternice a atomilor de clor, legătura covalentă este puternic polarizată, efectul inductiv (—I) face ca electronii să fie deplasați spre clor, formînd o densitate mică de electroni la atomul carbon și prin aceasta o sarcină parțială pozitivă, cum este redat cu formula:



Prin deplasarea de electroni în molecula 1,2-dicloretanului se formează un loc de atac la atomul de carbon, pentru trimetilamină, care posedă o pereche de electroni neparticipanți.

Starea de tranziție pentru această reacție se poate formula în felul următor:



În continuarea reacției se va rupe legătura între carbonul cu sarcină parțială pozitivă și clorul care va pleca sub formă de ion.

Complexul de tranziție (cum este denumită starea de tranziție în cazul cînd este formată din mai multe molecule) este compus din două molecule. După cum este cunoscut, numărul moleculelor care formează complexul de tranziție determină, totodată, și molecularitatea reacției, ceea ce este în bună concordanță cu ordinul doi găsit experimental.

În concluzie, se poate arăta că reacția prin care se formează clorura de 2-cloretiltrimetilamoniu din trimetilamină și 1,2-dicloretan este o reacție tipică de substituție nucleofilă bimoleculară $(SN)_2$.

Concluzii

Prin lucrarea de față s-au stabilit valori numerice pentru n, k, $\Delta H^{\neq}$ $\Delta S^{\neq}$ și A în condiții concrete de sinteză.

S-au stabilit ecuația completă de viteză $v = k_T$ [TMA] [DCE] (DCE = 1,2-dicloretan, TMA = trimetilamină), cît și mecanismul de reacție, care este o reacție tipică de substituție nucleofilă bimoleculară $(SN)_2$.

Bibliografie

1. * * * Frost. PEARSON: Kinetik und Mechanismen homogener chemischer Reaktionen.
2. * * *. Noțiuni de cinetică chimică. Ed. tehnică, București, 1963.
3. Nenițescu, C. D. Chimie organică, I, Ed. tehnică, București, 1969.
4. Erdey-Grúz—Tibor și Schay Géza. Chimie fizică teoretică. II, Ed. tehnică, București, 1958.

PREMIUL NOBEL ÎN CHIMIE

În anul 1969 premiul NOBEL în chimie a fost decernat lui Derek, H. R. Barton (Anglia) și Odd Hassel (Norvegia) pentru lucrările lor cu privire la analiza conformațională.

Prin analiza conformațională se înțelege studiul aranjamentelor în spații neidentice, ale atomilor, obținute prin rotația în jurul uneia sau mai multor legături simple din molecule care au aceeași compoziție chimică.

Primele elemente ale analizei conformaționale sînt legate de numele lui Van't Hoff (1874), apoi al lui Baeyer și cîțiva ani mai tîrziu, al lui Sachse.

Sachse are meritul că a arătat că din atomi de carbon tetraedrici se pot construi cicluri de șase atomi, care pot fi cicluri flexibile sau cicluri rigide, respectiv fără sau cu constrîngere de unghiuri. El considera încă de pe atunci că legăturile ecuatoriale și legăturile axiale au rol diferit în forma scaun a ciclohexanului, care este forma privilegiată din punct de vedere energetic. Aceste păreri nu au fost însă luate în seamă de chimiștii organicieni deși s-au obținut între timp și unele dovezi experimentale (Kohlransch, 1936, Hassel, 1943, Pitzer, 1947), — pînă în 1950, cînd Barton, printr-un articol apărut în revista „Experientia", a fundamentat cu adevărat analiza conformațională. El are meritul de a fi învins inerția și neîncrederea chimiștilor organicieni, deschizînd calea analizei conformaționale.

În anii care au urmat apariției articolului lui Barton s-a căutat să se confirme teoria lui cu ajutorul studiului fizic al moleculelor. Un pionier în acest domeniu a fost O. Hassel, cauză pentru care i s-a decernat împreună cu Barton, premiul Nobel de chimie pentru 1969.

Încă înainte de 1950, O. Bassel a pus în evidență prin difracție electronică, existența derivaților axiali sau ecuatoriali ai ciclohexanului, studiu confirmat în 1953 prin lucrările publicate cu D.H.R. Barton K. S. Pitzer și V. Prelog.

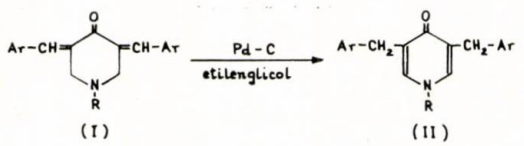
Efectuată la început pe molecule foarte simple analiza conformațională a permis studiul unor produși mult mai complicați decît ciclohexanul ca, de exemplu, a catenanilor (cicluri legate între ele ca inelele unor lanțuri), a moleculelor policiclice, a heterociclilor, a steroidelor, a alcaloidelor, a triterpenoidelor. Ea a permis, de asemenea, înțelegerea mai bună a chimiei unor compuși complicați cum sînt hormonii — a căror activitate depinde foarte mult de poziția în spațiu a unor grupe de atomi — sau a produșilor cu acțiune farmacologică.

Datorită contribuției lor Barton și Hassel au deschis chimiștilor moderni un drum nou, întrucît astăzi pe drept cuvînt se poate afirma că un chimist care nu înțelege analiza conformațională, nu înțelege chimia organică.

N. Bărbulescu şi C. Greff

Condensarea 1-*n*-butil-4-piperidonei cu unele aldehide aromatice

1-Alchil-3,5-bis-benziliden-4-piperidonele (produsele condensării 4-piperidonelor 1-alchil-substituite cu aldehidele aromatice) constituie substanţe importante, cu numeroase aplicaţii. Astfel, ele pot fi transformate în dibenzilpiridone [1] prin acţiunea unui catalizator de paladiu, depus pe cărbune:



(I) (II)

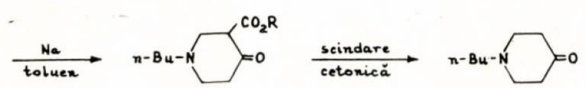
De asemenea, *p*-dialchilaminobenzilidenderivaţii corespunzători sînt substanţe cu acţiune fiziologică [2], iar într-o lucrare mai recentă [3] se indică folosirea acestor derivaţi drept indicatori de *p*H pentru mediu acid.

1-*n*-Butil-4-piperidona a fost obţinută prin β-adiţia *n*-butilaminei la acrilat de metil sau de etil, urmată de condensarea Dieckmann-McElvain a N,N'-bis(β-carbalcoxietil)-*n*-butilaminei (III) [4—10]:

$$n\text{—BuNH}_2 + 2CH_2{=}CH\text{—}CO_2R \rightarrow$$

$$\rightarrow n\text{—Bu—N}(CH_2CH_2CO_2R)_2$$

(III)



(IV) (V)

Aminocetoesterul (IV) intermediar nu a fost izolat, ci a fost supus direct hidrolizei acide, cînd s-a obţinut 1-*n*-butil-4-piperidona (V) [11].

S-a încercat şi folosirea acrilonitrilului în locul acrilatului de metil sau de etil [12] în reacţia cu *n*-butilamina, însă se obţine numai produsul de monoadiţie (VI):

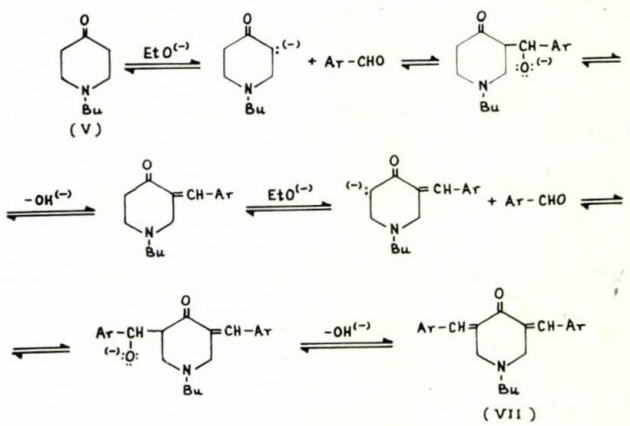
$$n\text{—Bu—NH}_2 + CH_2{=}CH\text{—CN} \rightarrow$$

$$\rightarrow n\text{—Bu—NH—}CH_2CH_2CN$$

(VI)

Condensarea 4-piperidonelor cu aldehidele aromatice se realizează fie în mediu de acid clorhidric [6, 13, 14], fie în mediu alcalin [2, 12, 15, 16] sau sub acţiunea autocatalitică a atomului de azot heterociclic [1].

În lucrarea de faţă, condensarea 1-*n*-butil-4-piperidonei cu aldehidele aromatice s-a realizat sub acţiunea catalitică a ionului de etoxid şi decurge conform următorului mecanism:



Compuşii (VII), obţinuţi cu randamentele cuprinse între 65 şi 91%, sînt indicaţi în tabela 1.

Substanţele de acest tip dau halocromie cu acidul sulfuric concentrat [2, 12], aşa cum se arată în tabela 1.

În figurile 1 şi 2 sînt prezentate spectrele în infraroşu ale compuşilor (VII 5 şi 8), iar în tabela 2 benzile de absorbţie caracteristice pentru grupările carbonil şi pentru dubla legătură C=C din cei opt compuşi studiaţi.

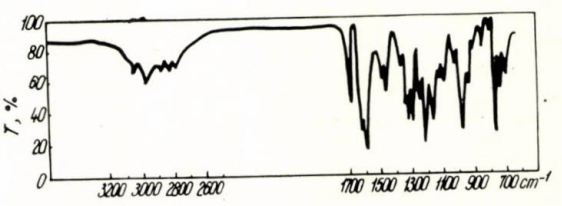


Fig. 1.

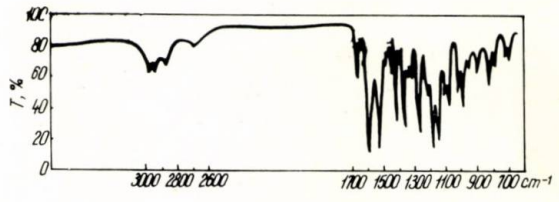
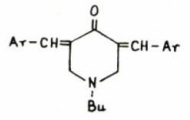


Fig. 2.



(VII)

Tabela 1

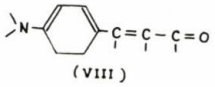
Nr. crt.	Ar	Metoda de sinteză	Randamentul, %	Solvent de recristalizare	p.t., °C	Halocromie cu H_2SO_4 conc.
1	Ph—	A	65,1	EtOH	87—88	oranj-roşu
2	*p*-MeO—C_6H_4—	A	70,5	EtOH	122,5—123	violet
3	*p*-Cl—C_6H_4—	B	70,0	EtOH	135	carmin
4	*p*-Me_2N—C_6H_4—	B	70,0	EtOH	175,5	galben-verde
5	*p*-Et_2N—C_6H_4—	B	62,7	EtOH	151—152	galben-verde
6	*m*-O_2N—C_6H_4—	B	88,2	heptan-benzen	154	portocaliu
7	*p*-O_2N—C_6H_4—	B	91,2	heptan-benzen	189—191	portocaliu
8	Ph—CH=CH—	A	64,5	EtOH	115—117	albastru

Tabela 2

BENZI CARACTERISTICE ÎN INFRAROŞU ALE COMPUŞILOR (VII)

Substanţa	ν_{CO} conj., cm^{-1}	$\nu_{C=C}$, cm^{-1}
VII-1	1 671	1 615
VII-2	1 677	1 604
VII-3	1 682	1 620
VII-4	1 665	1 590
VII-5	1 660	1 586
VII-6	1 678	1 620
VII-7	1 680	1 600
VII-8	1 669	1 594; 1 615

După cum se poate vedea, banda de absorbţie a grupării carbonil din compuşii (VII 1—3, 6 şi 7) este situată în domeniul 1 671—1 682 cm^{-1}, în timp ce la compuşii (VII 4 şi 5) se găseşte la 1 660—1 665 cm^{-1}. Această scădere sensibilă a frecvenţei caracteristice $\nu_{C=O}$ este explicată [1, 12] prin contribuţia grupării aminice terţiare la deplasarea frecvenţei corespunzătoare grupării carbonil din sistemul *p*-aminofenilencetonic (VIII):



(VIII)

În spectrul I.R. al derivatului (VII 8) (fig. 2) se observă că banda de absorbţie a legăturii C=C se află scindată în vibraţia de absorbţie asimetrică $\nu_{C=C}$ la 1 594 cm^{-1} şi cea simetrică de la 1 615 cm^{-1}. Faptul că gruparea carbonil se găseşte în mijlocul unui sistem de patru duble legături, conjugate două cîte două, provoacă o scădere pronunţată a vibraţiei de legătură $\nu_{C=O}$ la 1 669 cm^{-1}.

În figura 3 este reprezentat spectrul de rezonanţă magnetică nucleară al 3,5-dianisilidenderivatului (VII 2), iar în tabela 3 se indică poziţia semnalelor şi atribuirile respective.

Tabela 3

(p.p.m.)	H	Multiplicitate	J (c/s)	Atribuire
centru la 0,9	3	dublet	5	*(a)* gruparea metil din radicalul butil
1,24—1,36	4	triplet	—	*(b)* două grupări metilen din radicalul butil
centru la 2,46	2	triplet	—	*(c)* gruparea metilen, din radicalul butil, legată de N
3,65	4	singlet	—	*(d)* grupările metilen din ciclul piperidonic
3,78	6	singlet	—	*(e)* grupările metoxi
centru la 6,82	4	dublet (jumătate de cuartet AB)	15	*(f)* atomii de hidrogen din poziţiile meta faţă de gruparea metoxi
centru la 7,28	4	dublet (jumătate de cuartet AB)	15	*(g)* atomii de hidrogen din poziţiile orto faţă de gruparea metoxi
7,75	2	singlet	—	*(h)* atomii de hidrogen etilenici

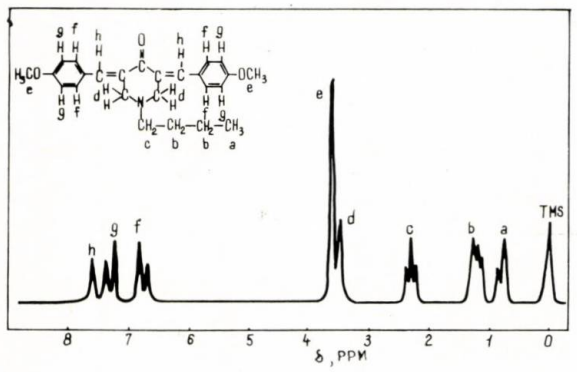


Fig. 3.

PARTEA EXPERIMENTALĂ

1. **Cianoetilarea *n*-butilaminei**

Într-un balon de 500 ml, prevăzut cu refrigerent ascendent și pîlnie de picurare, se introduc 73 g *n*-butilamină. Prin pîlnia de picurare se adaugă 159 g (200 ml) acrilonitril proaspăt distilat, în decurs de două ore, cu agitare ocazională. După terminarea adăugării, amestecul se încălzește pe baie de apă, la reflux, timp de 4 ore. Se lasă în repaus, la temperatura camerei, timp de 48 de ore.

Prin distilare, se obțin 95 g (75,4% randament) N-(β-ciano-etil)-*n*-butilamină cu p.f. = 82—86°C/0,8—1 mm Hg.

2. **Condensarea *n*-butilaminei cu acrilat de metil**

Într-un balon de 1 l, prevăzut cu refrigerent ascendent, pîlnie de picurare și agitator mecanic, se introduc 80 g de *n*-butilamină și 150 ml etanol absolut.

Se adaugă în picături, cu agitare și răcire cu gheață — apă, 250 g acrilat de metil proaspăt distilat. Amestecul este lăsat să stea 24—48 de ore la temperatura camerei.

Prin distilare, se obțin 252 g (94% randament) N,N-bis (β-carbmetoxietil)-*n*-butilamină cu p.f. = 116°C/1,2 mm Hg.

3. **Condensarea *n*-butilaminei cu acrilat de etil**

Folosind 1 mol de *n*-butilamină, 150 ml de etanol absolut, 2,5 moli de acrilat de etil și procedîndu-se după cum s-a arătat se obține N,N-bis(β-carbetoxietil)-*n*-butilamina cu 93,7% randament și cu p.f. = = 117—118°C/0,5 mm Hg.

4. **Ciclizarea Dieckmann — McElvain a N,N-bis(β-carbetoxietil)-*n*-butilaminei**

Într-un balon de 2 l, prevăzut cu agitator Hershberg, refrigerent ascendent (protejat cu tub de $CaCl_2$ anh.) și două pîlnii de picurare, se introduc 23 g de sodiu metalic, curățat de oxizi și tăiat în bucățele mici, împreună cu 250 ml toluen anhidru.

Amestecul este transformat, prin metoda clasică [12], într-o suspensie de culoare gri (sodiu „molecular"). Se mai adaugă 250 ml toluen anhidru și se introduce balonul într-o baie de ulei încălzită la 100—105°C.

Într-una din pîlniile de picurare se introduc 287 g (1 mol) de N,N-bis(β-carbetoxietil)-*n*-butilamină, împreună cu 2 ml etanol absolut, iar în cealaltă pîlnie 1 000 ml toluen anhidru.

Se introduce diesterul, sub agitare, cu o astfel de viteză ca amestecul să refluxeze ușor (2—3 ore). Periodic, se introduc porțiuni a cîte 50—100 ml toluen anhidru, din cealaltă pîlnie, pentru a menține fluid amestecul de reacție.

După terminarea adăugării diesterului, se încălzește amestecul la reflux timp de 6 ore, ridicînd temperatura băii de ulei la 110—120°C.

Se răcește și se toarnă masa de reacție într-un amestec format din 300 ml acid clorhidric concentrat și 200 ml apă. Se agită într-o pîlnie de separare, se izolează soluția acidă, și stratul toluenic se mai extrage cu un amestec de 100 ml acid clorhidric concentrat și 100 ml apă.

Extractul acid (clorhidrat de 1-*n*-butil-3-carbetoxi-4-piperidonă), la care se mai adaugă 100 ml acid clorhidric concentrat, se introduce într-un balon de 2 l, prevăzut cu refrigerent ascendent și agitator mecanic. Se încălzește pe o baie de apă pînă ce o probă mică de amestec nu mai dă reacție de culoare cu o soluție de $FeCl_3$ (8—12 ore).

Se evaporă apoi pînă la sec, la presiune scăzută. Reziduul solid se dizolvă într-o cantitate minimă de apă și se neutralizează cu K_2CO_3 solid, pînă la $pH = 9$. Se extrage cu 10 porțiuni a cîte 50 ml cloroform. Extractele cloroformice reunite se usucă pe Na_2SO_4 anhidru.

După îndepărtarea cloroformului, reziduul este distilat la presiune scăzută, cînd se obțin 73,2 g (47,2% randament) 1-*n*-butil-4-piperidonă cu p.f. = = 66°C/1 mm Hg și $n_D^{20} = 1{,}4595$.

5. **Picratul 1-*n*-butil-4-piperidonei**

Se face o soluție saturată de 2,4 g acid picric în 6 ml etanol la fierbere. În soluția caldă se adaugă o soluție de 1,55 g 1-*n*-butil-4-piperidonă în 1,5 ml etanol. Are loc o reacție exotermă.

Prin răcire, cristalizează 3,50 g (88,6% randament) picrat brut. După recristalizare din etanol, are p.t. = 132°C.

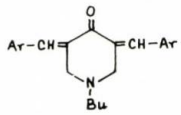
Analiză: calculat = 14,58% N

găsit = 14,74% N

6. **Oxima 1-*n*-butil-4-piperidonei**

Se amestecă 35 ml soluție metanolică 4% NaOH cu 35 ml soluție metanolică 7% de clorhidrat de hidroxilamină. După 1—2 min, se filtrează clorura de sodiu precipitată.

Se adaugă 5 g de 1-*n*-butil-4-piperidonă și se încălzește la reflux timp de o oră. După îndepărtarea metanolului, rămîn 5,1 g (92,7% randament) oximă brută.



(VII)

Tabela 4

Nr. crt.	Ar	Formula brută	Masa moleculară	Azot, %	
				calculat	găsit
1	Ph—	$C_{23}H_{25}ON$	331	4,22	4,46
2	*p*-MeO—C_6H_4—	$C_{25}H_{29}O_3N$	391	3,58	3,81
3	*p*-Cl—C_6H_4—	$C_{23}H_{23}ONCl_2$	400	3,50	3,74
4	*p*-Me_2N—C_6H_4—	$C_{27}H_{35}ON_3$	417	10,07	10,48
5	*p*-Et_2N—C_6H_4—	$C_{31}H_{43}ON_3$	473	8,88	9,04
6	*m*-O_2N—C_6H_4—	$C_{23}H_{23}O_5N_3$	421	9,97	9,52
7	*p*-O_2N—C_6H_4—	$C_{23}H_{23}O_5N_3$	421	9,97	9,61
8	Ph—CH=CH—	$C_{27}H_{29}ON$	383	3,65	3,79

Oxima a fost purificată prin sublimări repetate la presiune scăzută și recristalizare din benzen—etanol. Are p.t. = 97°C.

Analiză: calculat = 16,47% N
găsit = 16,02% N

7. Condensarea 1-*n*-butil-4-piperidonei cu unele aldehide aromatice

Prin condensarea 1-*n*-butil-4-piperidonei cu 2 moli de aldehidă, în mediu de etoxid de sodiu, au fost obținuți derivații specificați în tabela 1.

Această condensare se efectuează prin două metode:

Metoda A (aldehida este lichidă). Într-un vas Erlenmeyer se cîntăresc 1 mol de 1-*n*-butil-4-piperidonă și 2,5 moli de aldehidă. Se adaugă 5 ml soluție etanolică 1 N de etoxid de sodiu și se lasă la întuneric pînă a doua zi.

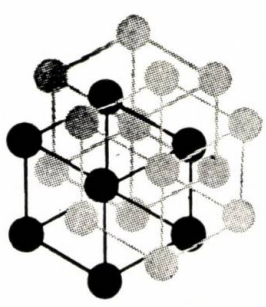
Metoda B (aldehida este solidă). Se cîntăresc 2,5 moli de aldehidă într-un vas Erlenmeyer și se dizolvă în cantitatea minimă de etanol absolut. Se adaugă apoi 1 mol de 1-*n*-butil-4-piperidonă și 3—5 picături soluție de etoxid de sodiu 1 N. Se astupă vasul și se lasă la întuneric 24 de ore.

În ambele cazuri, a doua zi, derivații (VII) cristalizează, se separă prin filtrare și se recristalizează din dizolvantul indicat în tabela 1.

În tabela 4 sînt indicate analizele substanțelor (VII).

Bibliografie

1. Leonard, N. J. și Locke, D. M. În: J. Am. Chem. Soc., 77, 1955, p. 1 852.
2. Buu-Hoi, N. P., Roussel, O. și Jacquignon, P. În: Bull. Soc. Chim., France, 1964, p. 3 096.
3. Greff, C. și Moldoveanu, S. În: Rev. Roumaine Chim., 14, 1969, p. 389.
4. Augustine, R. L., Zelawski, Z. S. și Malarek, D. H. În: J. Org. Chem., 32, 1967, p. 2 257.
5. Coker, G. G. În: Patent britanic, 919124, febr. 1963; Chem. Abstr. 59, 1963, p. 2 829.
6. Mc Elvain, S. M. și McMahon, R. E. În: J. Am. Chem. Soc., 71, 1949, p. 901.
7. Mc Elvain, S. M. și Rorig, K. În: J. Am. Chem. Soc., 70, 1948, p. 1 826.
8. Mc Elvain, S. M. și Stork, G. În: J. Am. Chem. Soc., 68, 1946, p. 1 049.
9. Rajsner, M., Alderova, E. și Protiva, M. În: Coll. Czech. Chem. Commun., 28, 1963, p. 1 031.
10. Sen, A. B. și Shanker, K. În: J. prakt. Chem., 29, 1965, p. 312.
11. Bărbulescu, N., Greff, C. și Bălăiță, C. În: Rev. Chim. 20, 1969, p. 193.
12. Bărbulescu, N. și Greff, C. În: Rev. Chim. 17, 1966, p. 202.
13. Harries, C. și Thoer, H. În: Liebigs Ann. Chem., 417, 1918, p. 188.
14. Pauly, H. și Richter, O. K. În: Ber. Deut. Chem. Ges., 41, 1908, p. 464.
15. Mc Elvain, S. M. și Rorig, K. În: J. Am. Chem. Soc., 70, 1948, p. 1 820.
16. Mc Elvain, S. M. și Parker, P. H. În: J. Am. Chem. Soc., 77, 1955, p. 492.



A. Russu, E. Oprescu, şi N. Goidea

Calcularea unui model matematic pentru determinarea influenţei unor parametri de precipitare asupra proprietăţilor structurale şi texturale ale aluminei

Este cunoscut faptul că proprietăţile structurale şi texturale ale aluminei pot fi influenţate mult prin variaţia parametrilor fizico-chimici utilizaţi la preparare, ca: *p*H-ul, concentraţia reactanţilor, temperatura de precipitare, uscare şi calcinare [1, 2].

În literatura de specialitate se menţionează că structura aluminei poate fi influenţată nu numai prin variaţia acestor parametri, ci şi prin modificarea polarităţii şi tensiunii superficiale a soluţiilor din care se formează gelul de hidroxid de aluminiu în timpul şi după precipitare. Astfel se acţionează asupra evoluţiei gelului de hidroxid de aluminiu, a structurii, dimensiunilor cristalitelor şi orientării lor, fapt ce se reflectă în variaţia proprietăţilor fizico-structurale şi proprietăţilor catalitice [3].

Dintre diferitele forme ale hidroxidului de aluminiu obţinute la precipitare, interesante pentru prepararea catalizatorilor sînt cinci tipuri, care pot fi considerate forme de alumină hidratate [4]:

— trei hidraţi: α — trihidrat sau gibbsit;
β — trihidrat sau bayerit; — nordstrandit;
— un monohidrat: α — monohidrat sau boehmit;
— alumină amorfă.

Acestea sînt convertite prin încălzire la temperaturi ridicate, pentru îndepărtarea parţială sau totală a apei de structură, la una din diferitele modificări ale aluminei active, γ sau η.

Proprietăţile aluminelor hidratate cît şi ale formelor active au fost redate succint în monografia [5], aparţinînd societăţii Alcoa.

Prezenta lucrare îşi propune ca scop aplicarea unei programări matematice la studiul influenţei unor parametri de precipitare a hidroxidului de aluminiu, ca: raportul molar al reactanţilor de precipitare, azotatul de aluminiu şi amoniacul, temperatura de precipitare, viteza de precipitare, concentraţia soluţiilor asupra proprietăţilor structurale şi texturale ale aluminei active rezultate. S-a urmărit obţinerea unei alumine cu o suprafaţă specifică în jur de 250 m^2/g, microporoasă, cu un maxim al volumului de pori la o rază medie a porilor în domeniul 0—25 Å, cu o structură cristalină activă catalitic, şi care să se poată forma prin extrudere, avînd ca referinţă o alumină din import.

Metoda uzuală de determinare a efectelor individuale ale diferiţilor parametri de precipitare asupra proprietăţilor aluminei este de a efectua o serie de experienţe, în care, pentru fiecare factor, se alege un număr de diferite valori, în timp ce ceilalţi factori sînt menţinuţi constanţi. Această metodă, considerată clasică, suferă delimitări inerente prin faptul că presupune că fiecare factor exercită efecte independente; or nu există certitudinea că factorii sînt independenţi, şi în acest caz interacţiunea lor nu va fi detectată. Valorile obţinute vor putea fi extrapolate la o scară mai mare numai pentru un domeniu de variaţie foarte apropiat de valorile menţinute constante, utilizate în încercările experimentale.

Pentru a se obţine o estimare a interacţiunii dintre factori şi o micşorare considerabilă a volumului de experienţe, se poate utiliza metoda factorială, în care fiecare factor se variază într-un domeniu de valori ale celorlalţi factori.

Concluziile trase din experimentările făcute prin metoda factorială sînt valabile pe un domeniu mult mai mare al condiţiilor de operare decît acelea obţinute prin metoda clasică [6].

Pentru programarea matematică a experienţelor s-a utilizat metoda Box-Wilson [7], prin care se stabileşte o matrice ortogonală, semireplică, a unui factorial complet, condiţionată de următoarea relaţie a valorilor codificate: $x_1\ x_2\ x_3 = x_4$.

1. Partea experimentală

Aluminele s-au preparat prin precipitare din soluţie de azotat de aluminiu introdusă în soluţie de amoniac, la *p*H variabil.

Precipitatul obţinut s-a îmbătrînit, menţinîndu-l în soluţia-mamă timp de 20—22 ore după care s-a filtrat şi s-a spălat cu apă. S-au menţinut constanţi parametrii care nu au fost propuşi în studiu, ca, de exemplu, condiţiile de agitare, de uscare, de calcinare. Uscarea s-a făcut la 100°C în etuvă cu circulaţie normală a aerului, timp de 20 de ore, iar la calcinare s-a ales o temperatură finală de 550°C, avînd în vedere obţinerea unei structuri active catalitic, cu suprafaţă specifică mare.

Regimul termic s-a ales ţinînd cont de analiza termodiferenţială, care preconiza existenţa a două picuri de pierdere în greutate la 150 şi 280°C:

Temperatura, °C	Timpul, h
20—150	1,0
150	1,0
150—280	1,5
280	1,5
280—550	2,0
550	2,0

1.1. *Alegerea parametrilor*

Pentru studiul precipitării pe baza informațiilor din literatura de specialitate și a unor experiențe preliminare s-a considerat, că asupra proprietăților structurale și texturale ale aluminei au influență majoră următorii factori: concentrația soluțiilor de precipitare, raportul molar dintre reactanți, temperatura de precipitare și viteza de adăugare a soluției de azotat de aluminiu.

La alegerea domeniului de variație a parametrilor s-a pornit de la datele existente privind o fabricație internă de alumină activă, pentru a se permite o operare flexibilă, în funcție de tipul de catalizator suportat, și de la caracteristicile fizico-structurale ale unei alumine active din import, utilizată drept suport pentru catalizatori și sorbant.

Pentru fiecare proprietate studiată se poate scrie funcția:

$$y = f(x_1, x_2, x_3, x_4)$$

Variabilele studiate x_i ($i = 1, 2, 3, 4$) reprezintă:

x_1 — excesul molar $NH_3/Al(NO_3)_3$;

x_2 — temperatura de precipitare, °C;

x_3 — viteza de precipitare, exprimată în timpul necesar pentru introducerea unui gram de azotat de aluminiu în soluția de amoniac, s;

x_4 — concentrația soluțiilor, % gr.

Domeniul de variație a parametrilor și codificarea lor se prezintă în tabela 1.

Tabela 1

DOMENIUL DE VARIAȚIE A PARAMETRILOR ȘI CODIFICAREA LOR

Variabile	Valori experimentale		
x_1^*	3	3,5	4
x_2	30	35	40
x_3	70	100	130
x_4	7	10	13
Codificat	—1	0	+1

* Valoarea lui x_1 cuprinsă între 3 și 4 echivalează cu un pH final de 9,5—10.

Prin dezvoltarea în serie Taylor a ecuației $y = f(x_1, x_2, x_3, x_4)$, se obține:

$$y = a_0 + a_1x_1 + a_2x_2 + a_3x_3 + a_4x_4 + a_{11}x_1^2 + a_{22}x_2^2 + a_{33}x_3^2 + a_{44}x_4^2 + a_{12}x_1x_2 + a_{13}x_1x_3 + a_{14}x_1x_4 + a_{23}x_2x_3 + a_{24}x_2x_4 + a_{34}x_3x_4 + \ldots \quad (1)$$

Ecuația poate fi aproximată prin utilizarea unui număr de $n + 1$ termeni din forma generală (n fiind numărul de variabile), obținînd expresia lui y în termeni de gradul I:

$$y = a_0 + a_1x_1 + a_2x_2 + a_3x_3 + a_4x_4 \quad (2)$$

Valabilitatea acestui model urmează să fie verificată prin analiză dispersională. Conform metodei Box-Wilson, pentru un model de gradul I cu patru variabile sînt necesare nouă experiențe. Matricea ortogonală pentru care există în fiecare coloană un număr egal de niveluri superioare și inferioare se prezintă în tabela 2.

Tabela 2

MATRICEA ORTOGONALĂ

x_1	x_2	x_3	x_4
—1	—1	—1	—1
—1	—1	+1	+1
—1	+1	—1	+1
—1	+1	+1	—1
+1	—1	—1	+1
+1	—1	+1	—1
+1	+1	—1	—1
+1	+1	+1	+1
0	0	0	0

Înlocuind valorile codificate cu valorile reale ale parametrilor x_1, x_2, x_3, x_4 se obține programul experimental pentru efectuarea studiului propus (tabela 3).

Tabela 3

VALORILE EXPERIMENTALE ALE PARAMETRILOR STUDIAȚI

Nr. crt.	x_1, moli/moli	x_2, °C	x_3, s	x_4, % gr.
1	3	30	70	7
2	3	30	130	13
3	3	40	70	13
4	3	40	130	7
5	4	30	70	13
6	4	30	130	7
7	4	40	70	7
8	4	40	130	13
9	3,5	35	100	10

2. Rezultate experimentale

Probele de alumină calcinate au fost supuse la o serie de analize fizice, astfel încît să fie posibilă caracterizarea structurii și a texturii. Astfel s-au determinat: structura cristalină prin difracție cu raze X și analize termodiferențiale și termogravimetrice și textura — suprafața specifică și distribuția volumului de pori prin metoda BET și cu ajutorul porozimetrului cu mercur.

La efectuarea analizelor s-au luat precauții ca probele să fie pretratate în același mod, ca, de exemplu, menținerea constantă a temperaturii și timpului de evacuare la determinarea suprafeței specifice BET.

În tabela 4 sînt date rezultatele determinărilor efectuate pe aluminele precipitate și tratate termic la 550°C, (experiențele 1—9), iar determinările 10, 11 se referă la alumina din import luată ca termen de comparație. În figurile 1, 2, 3 sînt reprezentate distribuțiile de pori diferențiale pentru domeniul 0—300 Å, pentru toate probele prezentate în tabela 4; în figurile 4, 5, 6, 7 sînt redate curbele analizei termodiferențiale și termogravimetrice ale probelor considerate cele mai reprezentative.

Precipitatele obținute experimental în condițiile în care s-au variat simultan cei patru parametri, conform tabelei 3, s-au comportat diferit în ceea ce privește

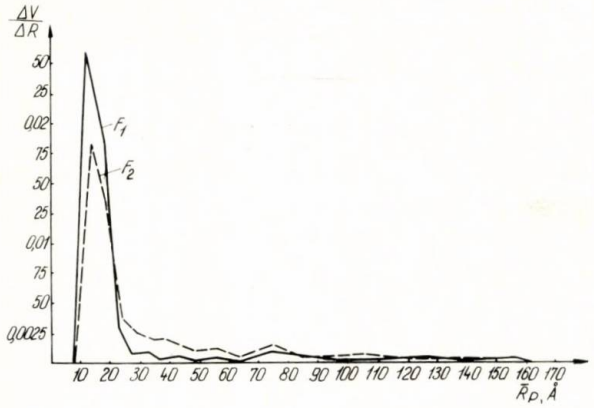
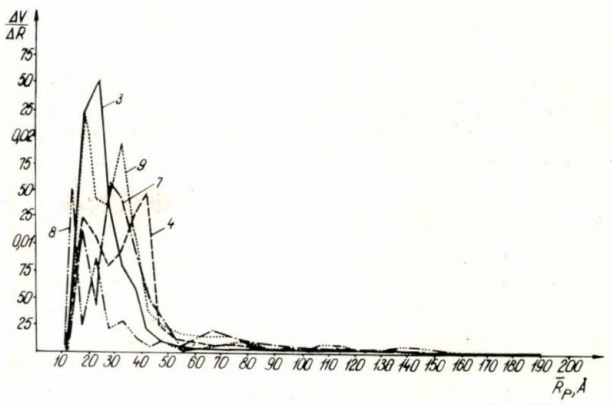


Fig. 1. Distribuția de pori diferențială în domeniul 0—300 Å pentru probele de referință 10,11.



Fgi. 2. Distribuția de pori diferențială în domeniul 0—300 Å pentru probele 3,4,7,8,9.

Tabela 4

PROPRIETĂȚILE TEXTURALE ȘI STRUCTURALE ALE ALUMINELOR PREPARATE

Nr. crt.	S_{BET}, m^2/g	Distribuție pori, 0 – 300 Å, %	Volum pori BET, cm^3/g	S macropori, m^2/g	Distribuție pori 75 – 75·10³ Å, %	Volum pori porozimetrul cu mercur, cm^3/g	Raze X
1	252	0—25 33,56 25—50 36,00 50—300 30,45	0,482	5,1	300—10³ 33,2 10³—10⁴ 3,4 10⁴—7,5 · 10⁴ 0,6	0,0486	γ
2	250	0—25 18,77 25—50 59,10 50—300 22,13	0,516	4,1	300—10³ 20,0 10³—10⁴ 5,0 10⁴—7,5 · 10⁴ 5,5	0,1045	$\gamma > \chi$
3	257	0—25 54,70 25—50 33,50 50—300 11,80	0,482	4,9	300—10³ 10,1 10³—10⁴ 20,2 10³—7,5·10⁴ 41,7	0,0704	γ
4	245	0—25 29,30 25—50 51,20 50—300 19,50	0,470	8,5	300—10³ 51,1 10³—10⁴ 9,0 10⁴—7,5 · 10⁴ 0,0	0,0633	$\gamma > \chi$
5	258	0—25 33,25 25—50 39,60 50—300 27,15	0,489	11,9	300—10³ 14,9 10³—10⁴ 4,0 10⁴—7,5 · 10⁴ 2,5	0,0208	γ
6	250	0—25 31,00 25—50 35,40 50—300 33,60	0,509	12,1	300—10³ 9,6 10³—10⁴ 1,6 10⁴—7,5 · 10⁴ 3,4	0,0129	$\eta > \gamma$
7	255	0—25 26,45 25—50 53,75 50—300 19,80	0,449	10,7	300—10³ 18,0 10³—10⁴ 7,2 10⁴—7,5 · 10⁴ 0,8	0,0205	γ
8	279	0—25 59,40 25—50 10,00 50—300 30,60	0,377	19,0	300—10³ 14,3 10³—10⁴ 57,1 10⁴—7,5 · 10⁴ 21,0	0,86	$\eta > \gamma$
9	238	0—25 23,20 25—50 57,00 50—300 19,80	0,451	9,5	300—10³ 35,7 10³—10⁴ 6,4 10⁴—7,5 · 10⁴ 1,3	0,0412	$\gamma > \chi$
10	240	0—25 73,00 25—50 4,83 50—300 22,17	0,319	4,89	300—10³ 20,6 10³—10⁴ 38,9 10⁴—7,5 · 10⁴ 11,5	0,0806	$\gamma > \chi$
11	271	0—25 59,70 25—50 15,19 50—300 25,11	0,294	3,97	300—10³ 25,15 10³—10⁴ 18,00 10⁴—7,5 · 10⁴ 23,50	0,0741	$\gamma > \chi$

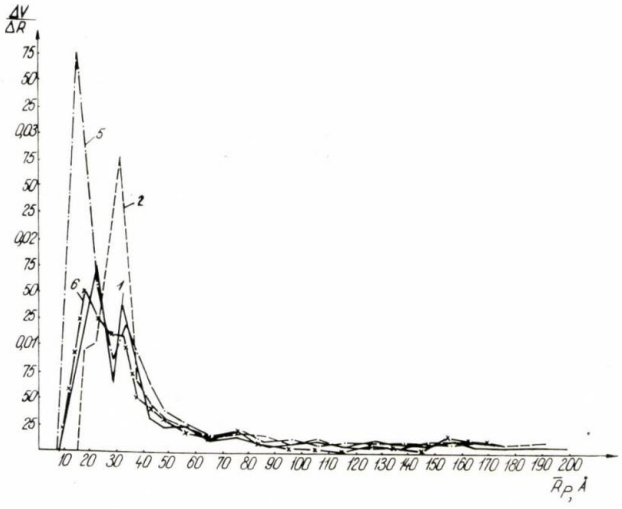


Fig. 3. Distribuția de pori diferențială în domeniul 0—300 Å pentru probele 1, 2, 5, 6.

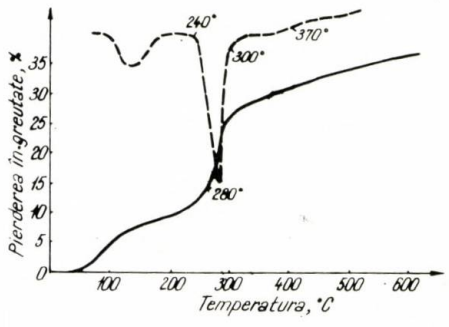


Fig. 4. Curbele ATG, ATD pentru proba 6.

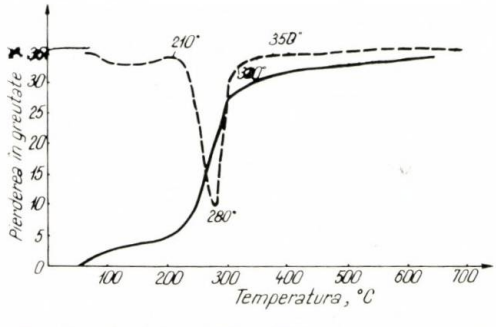


Fig. 5. Curbele ATG, ATD pentru proba 8.

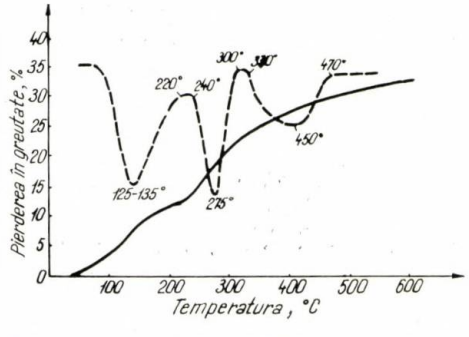


Fig. 6. Curbele ATG, ATD pentru proba 3.

durata operațiilor de îndepărtare prin filtrare a soluției-mamă și de spălare, timpul necesar fiind cuprins între 110 și 250 min (tabela 5).

Tabela 5

INFLUENȚA PARAMETRILOR DE PRECIPITARE ASUPRA FILTRĂRII

Nr. crt.	Timpul de maturare, h	Timpul de filtrare a soluției-mamă, min	Timpul de spălare, min	Umiditatea turtei, % gr.
1	20	55	140	88,5
2	21	70	180	83,5
3	21	95	100	78,5
4	20	60	95	80,5
5	20	75	85	86,0
6	22	70	95	84,5
7	22	60	75	78,0
8	21	55	55	38,5
9	20	70	80	80,0

După cum reiese din această tabelă [5] umiditatea remanentă a turtei de precipitat după uscare pe pîlnie a variat între 38,5 și 88,5% gr. și ea a depins, în special, de temperatura de precipitare.

Aceste caracteristici, cît și aspectul diferit al turtelor uscate, din punctul de vedere al rezistenței mecanice și al porozității, au confirmat calitativ că factorii studiați influențează cumulativ asupra proprietăților aluminei.

2.1. *Calcularea modelelor matematice*

Programul experimental preconizat a permis efectuarea unor analize cantitative ale influenței raportului molar și concentrațiilor reactanților, temperaturii și vitezei de precipitare asupra valorilor Y, determinate prin analize fizico-structurale.

2.1.1. *Suprafața macroporilor*

Considerînd ca variabilă dependentă Y_1, suprafața macroporilor, s-a calculat un model matematic de gradul I pentru punerea în evidență a parametrilor majori ce influențează suprafața exterioară.

Coeficienții variabilelor din ecuația (2) s-au calculat pe baza analizei dispersionale (tabela 6).

Tabela 6

ANALIZA DISPERSIONALĂ (Y_1)

Efect	Σxy	Σx^2	Estimația $\Sigma xy/\Sigma x^2$	Suma pătratelor $(\Sigma xy)^2/\Sigma x^2$	Grade de libertate
mediu	85,8	9	9,5	817,96	1
x_1	31,1	8	3,9	120,90	1
x_2	9,9	8	1,2	12,25	1
x_3	11,1	8	1,4	15,40	1
x_4	3,5	8	0,4	1,53	1
rezidual				13,80	4
Total				968,04	9

Modelul matematic obținut este:

$$Y_1 = 9{,}5 + 3{,}9x_1 + 1{,}2x_2 + 1{,}4x_3 + 0{,}4x_4.$$

Valabilitatea acestui model s-a verificat prin calculul funcției F de probabilitate și compararea valorii rezultate cu valoarea normală tabelată a funcției F, punînd condiția ca rezultate eronate să apară în mai puțin de 5% din cazuri. Pentru aceasta, s-a determinat estimația dispersiei rezultatelor în jurul modelului, raportînd valoarea efectului rezidual la numărul corespunzător de grade de libertate:

$$s^2 = \frac{13{,}80}{4} = 3{,}45$$

Dispersia valorilor obținute la analiza cu porozimetrul cu mercur este de 5%:

$$F_{4,\infty} = \frac{s^2}{2} \qquad F_{4,\infty} = \frac{3{,}45}{25}$$

$$F_{4,\infty} = 0{,}14$$

$$F_{4,\infty}, \quad 0{,}95 = 2{,}37$$

$$F_{\text{calc.}} < F_{\text{tabel}}$$

F calculat fiind inferior lui F tabelat, rezultă că modelul a rezistat încercării la semnificație. În continuare se verifică semnificația fiecărui efect în interiorul modelului, începînd cu efectul ce are contribuția cea mai mică la suma pătratelor. Din calculul efectuat a rezultat că efectele x_2, x_3, x_4 nu sînt semnificative; pentru x_1 se calculează un nou s^2, ținînd cont de faptul că atît rezidualul, cît și numărul de grade de libertate au crescut:

$$s^2 = \frac{42{,}98}{7} = 6{,}14$$

$$F_{1,7} = \frac{120{,}90}{6{,}14} = 19{,}8$$

$$F_{1,7,\,0{,}95} = 5{,}59$$

$$F_{1,7\ \text{calc.}} > F_{1,7\ \text{tabel}}$$

Deci, rezultă că dependența suprafeței macroporilor este foarte bine exprimată prin relația:

$$Y_1 = 9{,}5 + 3{,}9x_1,$$

de unde reiese că suprafața macroporilor este o funcție de gradul I de raportul molar amoniac/azotat de aluminiu, utilizat la precipitare, ceilalți parametri avînd efecte nesemnificative în intervalul studiat.

2.1.2. *Structura cristalină*

Prin difracție cu raze X, în aluminele calcinate s-au identificat faze pure, γ — alumină, cît și amestecuri $\gamma - \chi$, $\gamma - \eta$. Prezența amestecurilor $\gamma - \eta$ s-ar explica prin existența în hidratul de alumină inițial a bayeritului și boehmitului, fapt relevat în literatură [8], care prin activare termică suferă transformările de fază corespunzătoare la η și, respectiv, $\gamma - Al_2O_3$. Este surprinzătoare prezența în unele probe a χ — aluminei, care este știut că se obține prin calcinarea hidrargilitului microcristalin în aer [9]. Imaginea de difracție a χ — aluminei este difuză și cu linii puține, fapt ce dovedește un grad de cristalizare redus. Deoarece prezența hidrargilitului este mai puțin probabilă (în condițiile lipsei ionilor de sodiu), se poate considera, așa cum s-a relevat în [10, 11], că χ — alumina, care prezintă în comparație cu η — alumina linii de difracție mai puține și difuze, este un stadiu intermediar între faza amorfă puternic dispersă și η — alumină. Deci, rezultă că probele în care coexistă faza χ sînt mai puțin cristalizate și este prezentă și o cantitate de fază amorfă.

Deși nu s-a putut efectua o analiză cantitativă prin difracție cu raze X, s-a încercat să se estimeze efectul variabilelor asupra structurii. Valoarea lui Y_2 s-a exprimat în procente de γ — Al_2O_3, considerînd 100% pentru fază pură, 75% cînd $\gamma >$ și 25% pentru $\gamma <$ (tabela 4).

Din analiza dispersională (tabela 7) a rezultat

Tabela 7

ANALIZA DISPERSIONALĂ (Y_3)

Efect	Σxy	Σx^2	Estimația $\Sigma xy/\Sigma x^2$	Suma pătratelor $(\Sigma xy)^2/\Sigma x^2$	Grade de libertate
mediu	675	9	75,0	50 625	1
x_1	—100	8	—12,5	1 250	1
x_2	0	8	0,0	—	—
x_3	—200	8	—25,0	5 000	1
x_4	0	8	0,0	—	—
rezidual				1 250	6
Total				56 875	9

următorul model matematic:

$$Y_2 = 75 — 12{,}5\ x_1 — 25\ x_3.$$

Ambele efecte sînt semnificative, deoarece valoarea criteriului F calculat este mai mică decît valoarea tabelată.

Concluzia este că asupra structurii cristaline influențează viteza de precipitare în primul rînd și apoi raportul molar dintre reactanți. Semnul negativ al coeficienților indică faptul că structura γ este invers proporțională cu variabilele x_1 și x_3. Modelul obținut trebuie privit ca orientativ, deoarece s-a bazat pe analize prin difracție cu raze X semicantitative.

2.1.3. *Distribuția volumului de pori*

Informațiile în legătură cu distribuția de pori folosesc atît la descrierea morfologiei aluminei și evoluției sale, cît și la calcularea coeficientului de difuziune, care reprezintă o primă treaptă în estimarea limitărilor difuzionale într-un sistem catalitic dat.

După calcinarea probelor hidratate este de așteptat apariția a trei tipuri de pori [4, 12]:

1) pori de deshidratare, proveniți din descompunerea trihidratului;

2) pori mici interparticule, care se modifică prin pierderea umidității în timpul calcinării;

3) macropori, care sînt goluri între particulele mari de hidrat.

În aluminele preparate conform programului experimental Box Wilson, se observă prezența unor pori mici, în domeniul 0—50 Å și a macroporilor în domeniul 300—75 000 Å. Din examinarea figurilor 2 și 3 se observă că maximul volumului de pori se situează în domeniul porilor mici, între 0 și 50 Å. Pentru a ilustra mai bine valorile razelor medii ale porilor, pentru care s-a obținut un maxim al volumului de pori, se prezintă tabela 8, din care rezultă, pentru

Tabela 8

RAZA MEDIE A PORILOR CORESPUNZĂTOARE MAXIMULUI DISTRIBUȚIEI VOLUMULUI DE PORI

Nr. crt.	Rp, Å	
	maxim I	maxim II
1	22,5	32,5
2	32,5	—
3	22,5	—
4	17,5	42,5
5	17,5	32,5
6	17,5	32,5
7	18,5	27,5
8	13,5	22,5
9	17,5	32,5
10	12,5	—
11	12,15	—

majoritatea probelor, existența a două picuri, corespunzătoare la două tipuri de micropori.

Dat fiind că volumul de macropori (300—75 000 Å) nu a depășit 20% din volumul total de pori, similar cu proba de comparație (cu excepția probei 8), calculul modelului matematic s-a făcut pe baza distribuției volumului de pori BET, în domeniul 0—25 Å, optim considerîndu-se volumul cel mai mare din acest domeniu.

Modelul matematic obținut (tabela 9) este:

Tabela 9

ANALIZA DISPERSIONALĂ (Y_3)

Efect	Σxy	Σx^2	Estimația $\Sigma xy/\Sigma x^2$	Suma pătratelor $(\Sigma xy)^2/\Sigma x^2$	Grade de libertate
mediu	309,63	9	34,40	10 652,30	1
x_1	13,77	8	1,72	23,70	1
x_2	53,27	8	6,66	354,75	1
x_3	—9,49	8	—1,18	11,26	1
x_4	45,81	8	5,72	262,32	1
rezidual				142,37	4
Total				11 304,29	9

$$Y_3 = 34,40 + 1,72\ x_1 + 6,66\ x_2 - 1,18\ x_3 + 5,72\ x_4.$$

Modelul determinat nu rezistă la verificarea semnificației fiecărui efect în interiorul modelului prin intermediul criteriului F și se respinge. Rezultă că modelul liniar este nesatisfăcător, suprafața de răspuns are o curbură pronunțată, deci modelul trebuie completat cu termeni de gradul II, care să includă efectele pătratice și interacțiunile dintre factori.

Deoarece nici una dintre probe nu a avut o distribuție de pori cu un singur maxim în domeniul BET, la o rază medie a porilor de 12,5 Å, se consideră că modelul de gradul II ar putea permite determinarea parametrilor și interacțiunilor ce influențează distribuția volumului de pori, dar în condiții departe de optimul căutat. Apare necesar ca, pe lîngă mărirea numărului de experiențe de la 9 la 25, să se aleagă noi pași de variație a variabilelor independente x_1, x_2, x_3, x_4 și să se modifice punctul central pentru a vedea dacă este posibilă obținerea unei distribuții de pori BET cu un singur maxim la 12,5 Å.

În ceea ce privește volumul macroporilor, raportat la volumul total al porilor, cu excepția probei 8 nu a depășit 20%, situîndu-se la valori mai mici față de proba de referință.

Rezultatele obținute la determinările prin metoda porozimetrului cu mercur au fost corelate cu determinări ale coeficientului de difuziune. Pentru determinarea coeficientului de difuziune a fost necesară fasonarea probelor sub formă de tablete, cu dimensiuni geometrice cunoscute. Granulele de alumină s-au măcinat și sitat prin sită de 0,07 mm și s-au tabletat la presiunea de 30 atm; același tratament a fost aplicat și la alumina de referință.

În tabela 10 se prezintă unele rezultate experimentale obținute la determinarea coeficientului de difuziune pe sistemul hidrogen-aer, la temperatura de 25°C.

Pentru probele 4, 10, 11 valorile coeficientului de difuziune sînt în concordanță cu distribuțiile volumului de pori prezentate în tabela 4. Se remarcă, în mod special, valoarea mică a coeficientului de difuziune de $4{,}1.10^{-2}$ cm²/s a probei 8, în dezacord cu volumul deosebit de mare al macroporilor de 0,86 cm³/g.

Aceasta se explică prin faptul că, prin tabletare, la presiunea de 30 atm, proba inițială pulverulentă a suferit o comprimare accentuată a porilor mari.

Astfel, printr-o determinare ulterioară a distribuției volumului de pori pe tablete s-a observat că porii peste 1 000 Å s-au distrus complet. Această comprimare la operația de tabletare pentru prepararea probelor necesare la determinarea coeficientului de difuziune nu a avut loc în aceeași măsură la probele care inițial s-au prezentat sub formă de granule compacte, rezistente din punct de vedere mecanic.

3. Interpretarea rezultatelor

Din analiza modelelor matematice calculate pentru a determina influența concentrației soluțiilor, vitezei de precipitare, temperaturii și raportului molar asupra proprietăților fizico-structurale (suprafață specifică determinată prin metoda BET, suprafață specifică determinată prin metoda porozimetrului cu mercur, analiză prin difracție a razelor X, distribuția volumului de pori) ale aluminei active preparate, rezultă că dintre cele patru variabile considerate, doar două au efecte semnificative în domeniul studiat.

Dacă se analizează, pe rînd, modul cum aceste variabile influențează fiecare proprietate fizică în parte, se pot afirma următoarele: suprafața datorată macroporilor crește, în general, cu creșterea celor patru variabile, dar dintre ele numai x_1, raportul

Tabela 10

VALOAREA COEFICIENȚILOR DE DIFUZIUNE ÎN SISTEMUL HIDROGEN-AER

Nr. probă	Coeficient difuziune, cm²/s
4	$2{,}69 \cdot 10^{-2}$
8	$4{,}1 \cdot 10^{-2}$
10	$5{,}4 \cdot 10^{-2}$
11	$5{,}5 \cdot 10^{-2}$

molar, s-a dovedit a avea o influență semnificativă, influența celorlalte trei variabile confundîndu-se cu erorile experimentale. În mod calitativ suprafața datorată macroporilor poate fi corelată cu rezistența mecanică și cu aspectul probelor de alumină. Cu cît proba de alumină are o suprafață corespunzătoare macroporilor în domeniul 300—75 000 Å mai mare, rezistența mecanică este mai mică, și aspectul turtei obținute după filtrare și uscare este mai pulverulent. O explicație a acestei corelații ar putea fi luată în considerare dacă suprafața corespunzătoare macroporilor este în realitate suprafața exterioară a cristalitelor de alumină. Cu cît acestea sînt mai mici și mai bine cristalizate, deci individualizate, suprafața lor va fi mai mare, proba va avea un aspect mai pulverulent. Dacă, dimpotrivă, proba este mai slab cristalizată, cristalitele formate plutind într-un gel în curs de organizare, suprafața acestei „macle" va fi mai mică, rezistența mecanică mai mare, cristalitele menținîndu-se în contact de către gelul matrice în care sînt dispersate.

Dacă se ia în considerare structura cristalină, determinată prin difracția razelor X, se constată că variabilele x_1 și x_3 (raportul molar între reactanți și respectiv viteza de precipitare) influențează puternic tipul cristalin considerat ca variabilă dependentă. Astfel, cu cît cei doi parametri au valori mai mici, în intervalul studiat, cu atît randamentul de obținere a formei γ este mai mare. Influența celorlalți doi parametri s-a dovedit nulă în domeniul studiat.

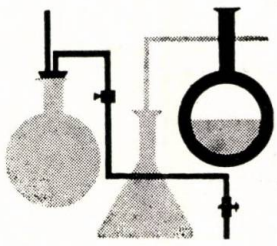
S-a încercat, în paralel, și studiul formelor cristaline obținute la precipitare prin analize termodiferențiale și termogravimetrice ale probelor conținînd alumină hidratată. Prin analiză termodiferențială s-au pus în evidență trei efecte endoterme semnificative: 1) la temperatura de 120—130°C, ce poate fi atribuit eliminării apei adsorbite; 2) la temperatura de 270—280°C, caracteristic transformării β — trihidratului la α-monohidrat și trecerea parțială a acestuia în η-alumină; 3) la temperatura de 400—450°C, efect ce marchează o altă transformare de fază ireversibilă, caracteristică trecerii α-monohidratului prezent inițial în probă, în γ-alumină. Din pierderile în greutate rezultate la analiza termogravimetrică, s-a calculat o compoziție procentuală aproximativă de bayerit și boehmit, considerînd numai prezența acestor două forme hidratate, excluzînd trihidratul nestoichiometric amorf. Rezultatele de la ATG și ATD se pot corela în mod satisfăcător cu rezultatele obținute la raze X. Probele 6, 8 care, în final, după activare termică sînt un amestec de fază η și γ, în care η este preponderentă, conțin inițial 79,7 și, respectiv, 81% gr. bayerit și prezintă o curbă diferențială cu un pic de intensitate maximă la 280°C, transformările peste 400°C fiind neglijabile (fig. 4, 5). Dintre aluminele care au dat la raze X structură γ se diferențiază proba 3 pentru care scăderea în greutate nu a mai prezentat saltul de la 270—280°C, caracteristic bayeritului. Prezența boehmitului în proporție de 58% se evidențiază foarte bine în figura 6 prin picul larg de la 450°C, specific transformării α-monohidratului în γ-alumină.

Studiul aluminelor precipitate și uscate prin ATG și ATD completează rezultatele semicantitative obținute prin difracție cu raze X, prin aceea că poate duce la concluzia că faza γ, nu este niciodată pură, ci conține și o cantitate de fază η, foarte greu de separat prin difracție cu raze X, datorită liniilor de difracție apropiate.

După cum reiese din tabela 4, suprafața specifică BET s-a situat în jurul valorii de 250 m^2/g și nu s-a modificat esențial pe tot domeniul experimentat. Suprafața obținută prin calcinarea probelor la 550°C corespunde, de asemenea, suprafeței aluminei din import, luată ca termen de comparație. Deci, din punctul de vedere al suprafeței specifice BET se poate aplica la precipitare un complex flexibil de parametri, urmînd ca suprafața obținută după precipitare să fie modificată eventual prin condițiile de activare, în funcție de suportul urmărit.

Bibliografie

1. Nicolescu, A. Influența condițiilor de preparare asupra activității catalizatorilor solizi. Seminar de cataliză heterogenă, sept. 1967.
2. Lippens, B. C. Structure and Texture of Aluminas, Teză, Delft, 1961.
3. Nicolescu, I. V., Nicolescu, A., Gruia, M. și colab. Fourth International Congress on Catalysis, Moscow, preprint, 1968.
4. Johnson, N. F. L. și Mooi, J. În: J. Catalysis, **10,** nr. 4, 1968, p. 342.
5. Newsome, J. W., Heiser, H. W., Russell, A. S. și Stumpf, H. C. Alumina Properties, Aluminum Co. of America, Pittsburgh, Pensylvania, 1960.
6. Kirkwood, K. C. și Mitchell, I. J. În: J. Appl. Chem., **15,** 1965, p. 256.
7. Box, G. E. P. și Wilson, K. B. În: J. Royal Stat. Soc. **13,** nr. 1, 1951, p. 49.
8. Filotti, T., Bucur, V. și colab. În: Petrol și Gaze, **19,** supliment, 1967, p. 91.
9. Brindley, G. W. și Choe, J. O. În: Amer. Mineralog., **46,** 1961, p. 771.
10. Kalinina, A. M. În: J. Neorg. Him. **IV,** 1959, p. 618.
11. Stoica, L. În: Rev. Chim., **18,** 1967, p. 543.
12. Bower, J. H. și Bowrey, R. În: J. Catalysis, **VII,** nr. 3, 1967, p. 209.



CONSILIUL NAȚIONAL AL INGINERILOR ȘI TEHNICIENILOR

SECȚIA DE CHIMIE

Comisia de chimie analitică

PROGRAM DE CONFERINȚE ORGANIZATE PE SEMESTRUL I — 1970

GRUPA DE CHIMIE ANALITICĂ JUDEȚUL CONSTANȚA

9.III.1970
ora 10
„Aspecte moderne ale chimiei analitice"
Conf. dr. GH. BAIULESCU Universitatea — București

20.IV.1970
ora 10
„Timpul, coordonată în analiza cantitativă"
Conf. dr. GH. VERICEANU Inst. pedagogic — Constanța
„Absorbția soluției de iod-amidon în vizibil" (comunicare)
Conf. dr. GH. VERICEANU, asist. Cobasnian

18.V.1970
ora 10
„Materii prime nemetalifere din Dobrogea și investigarea lor"
Ing. V. BALCAN Intrep. minieră „Dobrogea"
„Studiul posibilităților de înobilare prin tratarea chimică a argilelor caolinoase" (comunicare)
Ing. R. SARCA, Ing. A. POP

8.VI.1970
„Despre posibilitatea determinărilor analitice sub limita de determinare"
Prof. dr. doc. C. LITEANU Universitatea „Babeș-Bolyai" — Cluj

GRUPA DE CHIMIE ANALITICĂ — CLUJ

20 ianuarie 1970
ora 18
„Folosirea membranelor ca traductori analitici"
Prof. dr. docent CANDIN LITEANU,
Șef de lucr. dr. MARIOARA MIOȘCU,
Asist. dr. ELENA HOPÎRTEAN
Universitatea „Babeș-Bolyai" — Cluj, Facultatea de chimie

24 februarie 1970
ora 18
„Selecția metodelor de analiză chimică"
Conf. dr. IOAN AL. CRIȘAN
Universitatea „Babeș-Bolyai", Facultatea de chimie — Cluj

24 martie 1970
ora 18
„Metode de analiză cu indicatori radioactivi"
Prof. dr. GHEORGHE MARCU,
Prorector Universitatea „Babeș-Bolyai" — Cluj

21 aprilie 1970
ora 18
„Metode de analiză cu surse de radiații"
Prof. dr. GHEORGHE MARCU,
Prorector Universitatea „Babeș-Bolyai" — Cluj

19 mai 1970
ora 18
„Culometria"
Conf. dr. LADISLAU KÉKEDY,
Universitatea „Babeș-Bolyai", Facultatea de chimie — Cluj

23 Iunie 1970
ora 18
„Eficacitatea și operativitatea analizei cromatografice în industrie"
Chimist IOAN BUCERZAN,
Combinatul de industrie alimentară — Cluj
Conferințele vor avea loc la Facultatea de chimie, str. Arany I, nr. 11, etaj. I, sala 71

GRUPA DE CHIMIE ANALITICĂ — CRAIOVA

22 ianuarie 1970
ora 18
„Despre analogii Reineke și utilizarea lor în chimia analitică"
Conf. dr. ION GĂNESCU
Universitatea — Craiova

26 februarie 1970
ora 18
„Cromatografia de gaze o metodă modernă de analiză"
Ing. SOIMU PETRIA
Serv. Cercetări, Combinatul chimic

19 martie 1970
ora 18
„Diagramele Pourbaix și folosirea lor în chimia analitică"
Conf. dr. C-TIN LUCA
Universitatea — București

23 aprilie 1970
ora 18
„Metode de determinare a apei higroscopice și legate din produse industriale".
Ing. A. MARCU
Serv. C.T.C. Combinatul chimic

14 mai 1970
ora 18
„Automatizarea analizelor chimice și fizico-chimice în industrie"
Ing. WERNER SCHENKER
Serv. Cercetări, Combinatul chimic

4 iunie 1970
ora 18
„Metode de calcul statistic în chimia analitică"
Prof. dr. doc. C. LITEANU
Universitatea „Babeș Bolyai" — Cluj

GRUPA DE CHIMIE ANALITICĂ — IAȘI

Vineri, 27 februarie 1970
ora 18
1. Informări asupra activității colectivelor în domeniul chimiei analitice:
a) Colectivul I.M.F. prof. dr. doc. GH. GHIMICESCU
b) Colectivul Fac. chimie (Univ.) prof. dr. S. FIȘEL
c) Colectivul Fac. chimie ind. prof. dr. doc. AL. DUCA
d) Colectivul Fac. agronomie — chimie generală — conf. dr. POPESCU
e) Colectivul Inst. pedagogic și Academia R.S.R., Institutul de chimie conf. dr. NACU
f) Colectivul din întreprinderi Iași (F.A., U.F.S., F.U. ș.a.) ing. SABIN IONESCU

Vineri, 27 martie 1970
ora 18
2. Metode cinetice de analiză (referat) șef lucrări I. SÎRGHIE — Universitatea „Al. I. Cuza" Fac. chimie, catedra chimie analitică
Noi aspecte în elucidarea mecanismului și interpretării unor reacții chimice controversate (comunicare) prof. dr. doc. GH. GHIMICESCU, I.M.F. Catedra de chimie

Vineri, 24 aprilie 1970
ora 18
3. Polarografia oscilografică (referat) prof. ing. GH. BURLACU, Institutul politehnic, Facultatea industria ușoară
— Titrări amperometrice (referat) șef lucrări GH. MOROI, Institutul politehnic, Facultatea de chimie industrială, catedra chimie analitică.
— Microdeterminarea cîtorva elemente din produsele agroalimentare din Moldova, prof. dr. doc. GH. GHIMICESCU, conf. CAMELIA GHIMICESCU, ELVIRA DUMBRAVĂ, V. DORNEANU, C. CARAMAN, ELENA SÎRGHIE, L. BAZGAN, I.M.F., catedra de chimie.

Vineri, 29 mai 1970
ora 18
4. Spectrofotometria în vizibil și ultraviolet (referat) asist. FLORINA DIMA, I.M.F., catedra de chimie.
— Determinarea spectrofotometrică a piramidonului (comunicare) conf. CAMELIA GHIMICESCU, V. DORNEANU, STAN MARIA.
— Determinarea spectrofotometrică a cofeinei (comunicare) conf. CAMELIA GHIMICESCU, IOANA MUSTAFA

Vineri, 26 iunie 1970
ora 18
5. Metode de concentrare și separare a elementelor prin topire zonală (referat) asist. C. SIMION, Universitatea „Al. I. CUZA" Facultatea de chimie, catedra chimie analitică.
Determinări de urme de elemente prin voltamperometrie anodică (referat) prof. dr. doc. AL. DUCA, Institutul politehnic, Facultatea chimie industrială, catedra de chimie analitică și asist. M. GĂBURICI, Universitatea „Al. I. Cuza", Facultatea de chimie, catedra chimie analitică.
Aplicarea cromatografiei pe hîrtie și pe strat subțire pentru separarea unor antibiotice (referat) CH. SAUCIUC, chim. ALBU, chim. MIRONEANU, Fabrica de antibiotice-Iași.
Ședințele se vor ține în amfiteatrul de chimie al I.M.F., Str. Universității nr. 16, Iași

ACESTE ACȚIUNI VOR FI ORGANIZATE CU SPRIJINUL CONSILIILOR MUNICIPALE SINDICALE

N. Popovici şi Th. Ciobanu

ÎNGRĂŞĂMINTE CU FOSFOR ŞI ÎNGRĂŞĂMINTE COMPUSE

II. SORTIMENTE DE ÎNGRĂŞĂMINTE COMPUSE, BOGATE ÎN AZOT, CU SOLUBILITATE RIDICATĂ A FOSFORULUI ÎN APĂ. PROPRIETĂŢI ŞI PROCEDEE DE FABRICAŢIE

O analiză cuprinzătoare a celor mai reprezentative procedee tehnologice prin care se pot obţine îngrăşăminte compuse, bogate în azot, avînd fosforul sub formă solubilă în apă în proporţie de peste 80%, va putea fi făcută dacă se iau în consideraţie cele mai importante caracteristici fizico-chimice ale acestor sorturi de îngrăşăminte.

1. Principalele proprietăţi fizico-chimice ale acestor tipuri de îngrăşăminte chimice

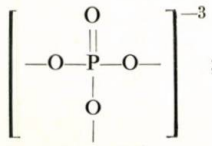
În compoziţia acestor îngrăşăminte, bogate în azot, care se fabrică pînă în prezent fie prin metoda cu acid sulfuric, fie prin atacul fosfaţilor naturali cu acid azotic, tot azotul, în afara aceluia legat de ionul fosfat, se găseşte sub formă de azotat de amoniu. Prin aceasta îngrăşămintelor li se imprimă o serie de proprietăţi fizice determinate de prezenţa azotatului de amoniu de care trebuie să se ţină seama în modul de soluţionare a diverselor faze tehnologice ale proceselor cît şi în asigurarea anumitor condiţii de depozitare, ambalare şi transport al produselor, atît în uzină cît şi la consumatori.

Solubilitatea mare a fosforului în apă este asigurată prin aceea că cea mai mare parte se găseşte sub formă de fosfaţi de amoniu.

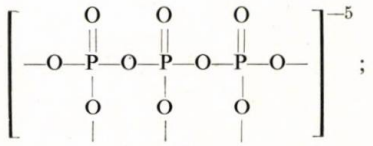
Din studiile întreprinse s-a constatat că, în unele procedee de fabricaţie, o parte din fosfor se transformă în timpul procesului de fabricaţie din forma orto în forma poli, deşi cea mai mare parte din acesta rămîne solubilă în apă. De exemplu, un îngrăşămînt NPK obţinut prin descompunerea fosfaţilor naturali cu acid azotic, avînd compoziţia 17 : 17 : 17, cu 84% P_2O_5, solubil în apă, 22% P_2O_5 se găseşte sub formă de polifosfaţi.

Forma de polifosfaţi în care se transformă fosforul din îngrăşăminte a determinat preocuparea de a se studia proprietăţile agrochimice şi efectul nutritiv al polifosfaţilor în comparaţie cu ortofosfaţii. Acest fapt devenea cu atît mai important cu cît realizări tehnologice noi au demonstrat posibilitatea de producere de îngrăşăminte complexe foarte concentrate sub formă de polifosfaţi, a căror utilizare în agricultură poate duce la economii deosebit de importante.

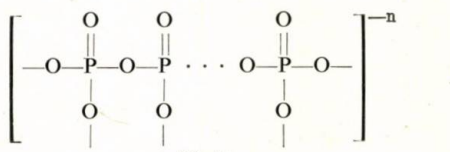
În compoziţia polifosfaţilor concentraţia fosforului este mai mare decît în ortofosfaţi. Aceştia au catene formate din doi sau mai mulţi atomi de fosfor, dispuşi liniar, ciclic sau într-o formă ramificată, conform formulelor:



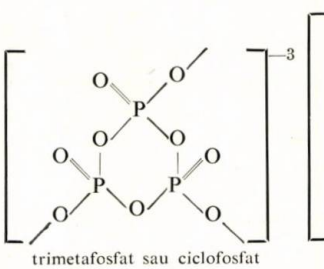
ortofosfat



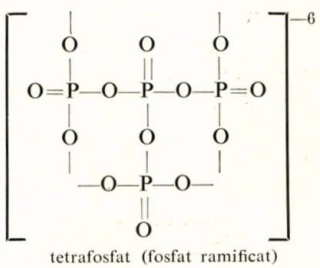
trifosfat



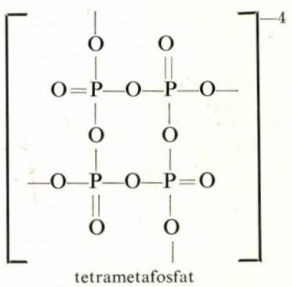
polifosfat



trimetafosfat sau ciclofosfat

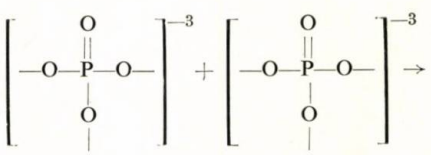


tetrafosfat (fosfat ramificat)

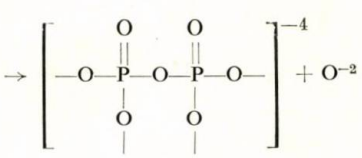


tetrametafosfat

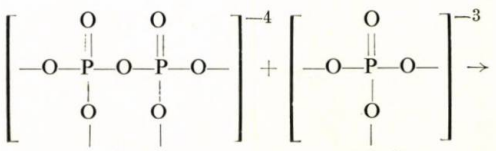
Reacţiile chimice de formare a unor polifosfaţi sînt:



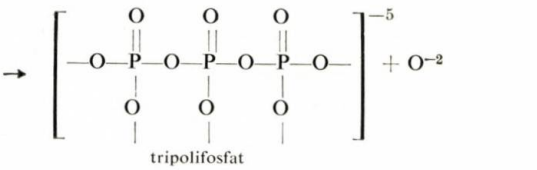
ortofosfat



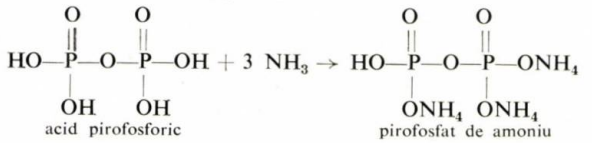
pirofosfat



pirofosfat ortofosfat



tripolifosfat



acid pirofosforic — pirofosfat de amoniu

Proprietățile fizice cele mai importante, care determină calitățile unui îngrășămînt, sînt determinate în mare măsură de compoziția lui chimică. În cazul sortimentelor binare, acestea sînt formate, în cea mai mare parte, din fosfați de amoniu și azotat de amoniu, iar în cazul celor ternare aportul de potasiu este asigurat prin adaos de clorură sau sulfat de potasiu.

Fosfații de amoniu și azotatul de amoniu formează amestecuri eutectice, care pot fi anhidrizate în formă de topituri, în limite de temperaturi moderate (145—170°C) [3], proprietate care este valorificată în unele dintre procesele industriale aplicate pentru fabricarea sortimentelor de îngrășăminte compuse, bogate în azot. În figura 1 se arată curba punctelor de topire a unui amestec de $NH_4H_2PO_4$ și NH_4NO_3.

Una din calitățile fizice ale produselor finite este și influența prezenței în cantitate mare a azotatului de amoniu, care este o substanță higroscopică și cu o anumită instabilitate în condițiile inițierii prin acțiuni energice a unor reacții de descompunere.

Pentru a se obține sorturi de îngrășăminte de calitate superioară, avînd o rezistență mecanică mare și fără tendință de aglomerare, în cadrul procesului de fabricație este necesar să se realizeze o serie de măsuri corespunzătoare. Se impune ca umiditatea masei de material să fie scăzută pînă aproape de anhidrizare (umiditate remanentă 0,2—0,5%), iar granulele de îngrășămînt să fie condiționate prin răcire controlată și protejate cu materiale de acoperire (stearat de calciu, kieselgur etc.).

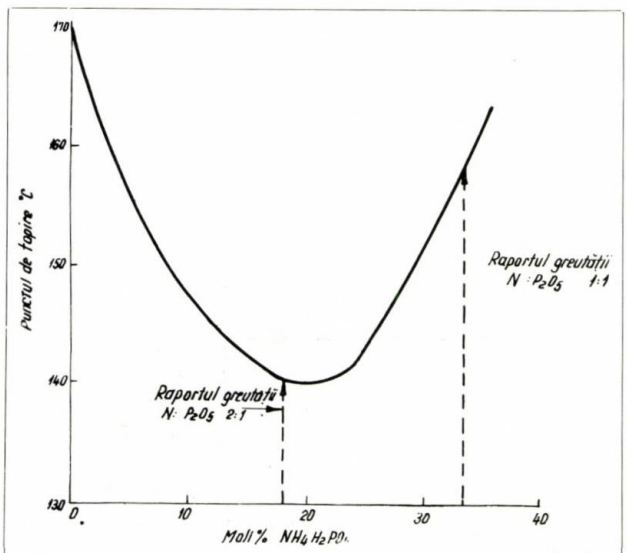


Fig. 1. Diagrama punctelor de topire a sistemului $NH_4NO_3 - NH_4H_2PO_4$.

Aceste sorturi de îngrășăminte care au în compoziția lor o cantitate apreciabilă de azotat de amoniu manifestă o anumită instabilitate, în condițiile în care are loc o inițiere prin încălzire a masei de material. Fenomenul poate apărea în partea finală a procesului de fabricație, în timpul operației de anhidrizare sau la depozitare și transport.

Această proprietate exclude posibilitatea de aplicare a unor metode de anhidrizare în fază solidă, cu gaze fierbinți și impune luarea unor măsuri speciale privind condițiile de depozitare.

Fenomenul de descompunere a azotatului de amoniu este facilitat de mediul acid și de prezența unor cantități mici de cloruri (chiar 10 ppm), putînd fi accelerat de prezența oțelului inoxidabil [6] și a unor metale neferoase. Procesul de descompunere poate fi evitat prin amonizări periodice ale produselor. Influența acidității mediului asupra temperaturii de descompunere este dată în tabela 1.

Tabela 1

EFECTUL ACIDITĂȚII ASUPRA DESCOMPUNERII AZOTATULUI DE AMONIU (CONȚINÎND 1% KCl)

Acid azotic adăugat, %	0,01	0,02	0,03	0,05	0,21	0,48	1,61
Tempratura de descompunere, °C	230	223	214	208	190	177	165

Cercetările întreprinse de firma Fisons (Levington) [6] au arătat că, atunci cînd îngrășămintele compuse care conțin azotat de amoniu sînt încălzite la circa 200—220°C, are loc o descompunere puternică, însoțită de o creștere rapidă a temperaturii și de degajări importante de gaze.

S-a demonstrat că anumite tipuri de îngrășăminte ternare care conțin azotat de amoniu și clorură de potasiu sînt capabile să se descompună prin autopropagare lentă dacă aceasta este inițiată de o sursă locală de căldură. Fenomenul devine greu de stăvilit dacă a ajuns să se dezvolte într-o masă mare de îngrășămînt depozitată în vrac. Această însușire a fost denumită „ardere lentă" sau „ardere ca țigara" (cigar burning).

Acest fenomen de instabilitate, care determină descompunerea azotatului de amoniu, este provocat de prezența clorurilor, chiar în cantitate mică. Existența în îngrășămînt a unui component infuzibil, cum sînt fosfații dicalcic și tricalcic, silicații etc., care formează o masă poroasă în timpul procesului de descompunere, determină o accelerare a vitezei de propagare a arderii. Sărurile unor metale, cum ar fi: crom, cobalt, mangan, nichel și cupru, au efecte catalitice asupra fenomenului de descompunere.

În masa de îngrășămînt poate avea loc apariția instabilității termice, care provoacă fenomenul de „ardere ca țigara" [5] sau reacții violente, în situații diverse și anume:

a. Situații accidentale care să ducă la încălzirea masei de material, și prin aceasta să provoace o descompunere a produsului.

b. Descompunerea spontană la temperatură înaltă cu „degajare de fum" prin încălzirea întregii mase

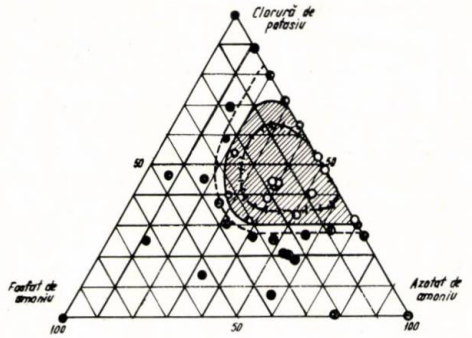


Fig. 2. Capacitatea de „ardere ca ţigara" a îngrăşămintelor NPK conţinînd azotat de amoniu, clorură de potasiu şi fosfat de amoniu (N/P 1,6) (după Parker & Watchorn):

● — nu arde; ◐ — posibilă arderea la 85°C; ○ — posibilă arderea în condiţii de depozitare; — | — | — limita vitezei de ardere 6 cm/h

printr-un proces autocatalitic. Fenomenul apare la o încălzire superioară temperaturii de 115°C.

c. Autoîncălzirea de la reacţii spontane încete în depozit. Aceste reacţii pot avea loc în cazul produselor cu aciditate ridicată, avînd în compoziţia lor substanţe organice. Asemenea situaţii se pot preîntîmpina printr-o neutralizare corespunzătoare sau prin adaos de uree.

d. Explozii care se datoresc unor aprinderi sau scurtcircuite în reţeaua electrică.

e. Declanşarea unui foc provocat de materiale combustibile.

Situaţiile *d* şi *e* pot avea loc în cazul unor produse foarte bogate în azotat de amoniu.

Este de subliniat că la sorturile de îngrăşăminte NPK nu pot avea loc explozii, dacă se evită complet contactul cu explozivi convenţionali.

Sorturile de îngrăşăminte compuse cu solubilitate mare în apă, formate din fosfaţi de amoniu, azotat de amoniu şi clorură de potasiu, care manifestă fenomenul de „ardere ca ţigara", sînt delimitate prin compoziţia lor într-o anumită zonă (fig. 2).

Sorturile ternare care prezintă fenomenul de descompunere lentă (ardere ca ţigara), obţinute prin procedeul de atac al fosfaţilor naturali cu acid azotic, în funcţie de gradul de solubilitate în apă a fosforului, sînt reprezentate în figura 3 *a—d* [6] (după cercetările de la Norsk Hydro-Porsgrun).

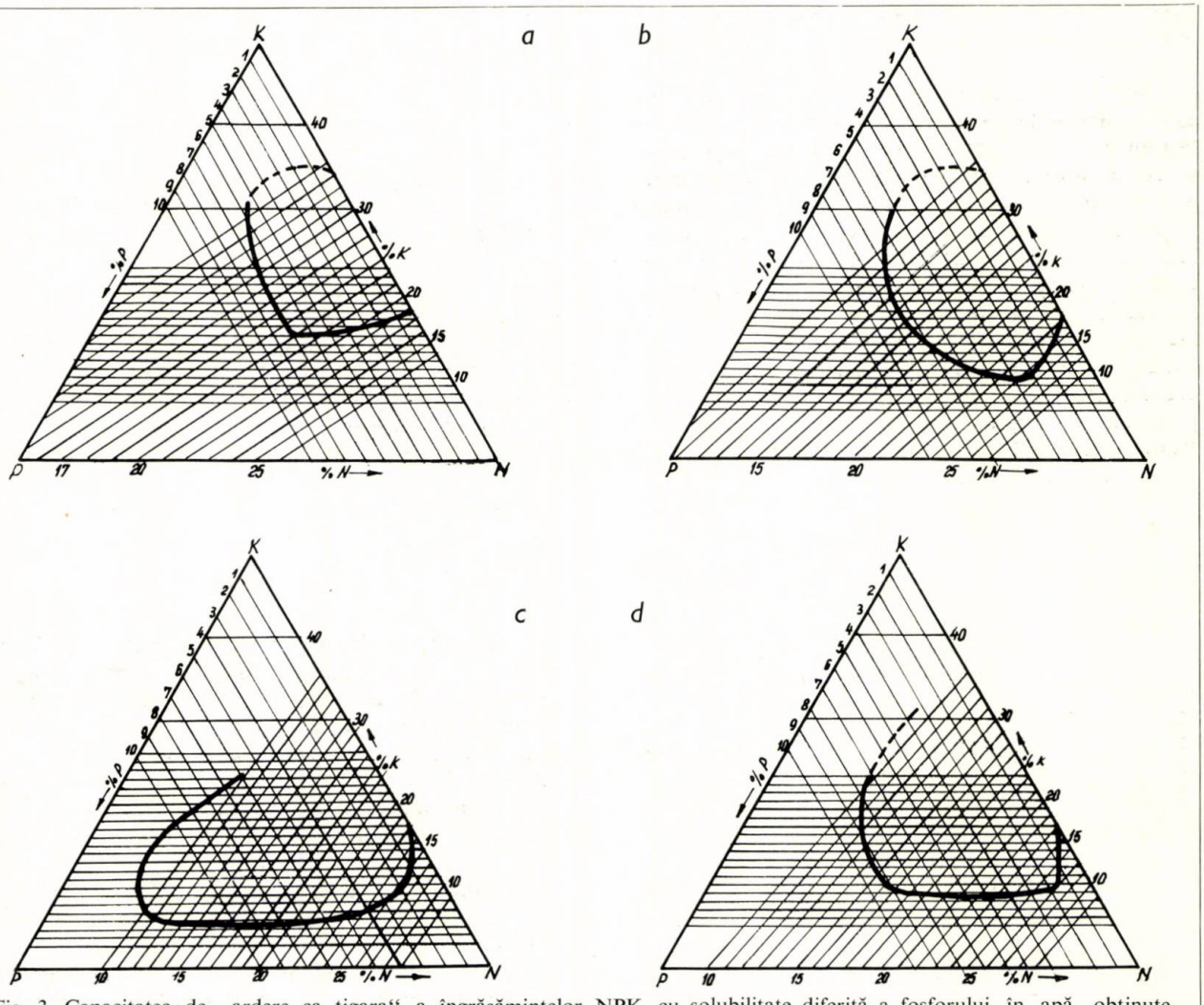


Fig. 3. Capacitatea de „ardere ca ţigara" a îngrăşămintelor NPK cu solubilitate diferită a fosforului în apă, obţinute prin atacul fosfaţilor naturali cu acid azotic (după cercetările întreprinse la Norsk Hydro):

a — solubilitate în apă din totalul conţinutului în fosfor de 100%; *b* — solubilitate în apă din totalul conţinutului în fosfor de 83%; *c* — solubilitate în apă din totalul conţinutului în fosfor de 60%; *d* — solubilitate în apă din totalul conţinutului în fosfor de 36%.

Stabilitatea fizico-chimică a îngrășămintelor reprezintă o caracteristică calitativă importantă, care determină atît condițiile de depozitare și transport, în scopul evitării aglomerării, cît și eventuala tendință de ardere [7] în cazul unor sorturi ternare.

Studiile practice efectuate în condiții de variație a temperaturii între —20 și +20°C, la o umiditate relativă a aerului pînă la 90%, au demonstrat că prin simpla acoperire a masei de îngrășămînt depozitată în vrac, cu folii de material plastic acesta se comportă excelent chiar după o perioadă îndelungată. S-a dovedit că sorturile cu solubilitate mare în apă se comportă mai bine la depozitare decît cele mai puțin solubile. Depozitele, chiar în zone cu umiditate relativă ridicată a atmosferei, nu necesită condiționarea specială a aerului, ci se recomandă a fi menținute numai închise.

2. Valoarea nutritivă a polifosfaților

Pe baza unor experimentări efectuate în S.U.A. [1], la cultura de porumb și soia s-a ajuns la concluzia că valoarea nutritivă a polifosfaților este egală cu aceea a ortofosfaților în toate cazurile. În alte încercări efectuate în statul Missisippi la bumbac și în statul Iowa la porumb, folosirea polifosfaților a dat rezultate superioare față de ortofosfați. S-a constatat că în cazul administrării unor doze mari de îngrășăminte fosforul din polifosfați a fost preluat de către plante în cantitate mai mare decît din ortofosfații încorporați în cantități echivalente.

Polifosfații au proprietatea de a complexa ionii de metale (Fe, Mg, Ca etc.) și le fac mai accesibile pentru plante, devenind astfel microelemente. Această capacitate de complexare se pare că se realizează și cu microelementele existente în sol, ceea ce face ca acestea să poată fi asimilate mai ușor de către plante.

Comportarea ortofosfaților și a polifosfaților este diferită, în funcție de natura solului. S-a determinat că polifosfații suferă un proces de hidroliză, transformîndu-se în ortofosfați, proces influențat de temperatură, de activitatea biologică a solului și de proprietățile fizico-chimice ale acestuia.

În scopul verificării valorii nutritive a polifosfaților conținuți în îngrășămintele complexe, în raport cu ortofosfații, în condițiile specifice din țara noastră, s-au întreprins o serie de cercetări la I.C.C.P.T. Fundulea în perioada 1968—1969 sub conducerea Dr. C. Caramete.

Concluziile unei prime serii de cercetări efectuate în casele de vegetație au dus la unele concluzii în ceea ce privește comportarea unor îngrășăminte avînd în componența lor polifosfați [2].

În funcție de natura solului și de dozele administrate, se înregistrează diferențe în sporul de producție la îngrășămîntul complex, care are în compoziția lui polifosfați, față de alte sortimente.

În condițiile unor evaluări parțiale, se poate afirma că sortimentele de îngrășăminte compuse, avînd în compoziția lor polifosfați, față de alte tipuri, deși teoretic deosebite, așa cum rezultă din calculele de analiză a variației sporului de recoltă, practic au valoarea nutritivă echivalentă.

3. Metode de fabricare a îngrășămintelor compuse bogate în azot, cu solubilitate mare a fosforului în apă

A. *Procedee pe bază de acid fosforic*

În procedeele pe bază de acid fosforic, sorturile de îngrășăminte se obțin prin neutralizarea acidului fosforic concentrat cu amoniac, rezultînd fosfați de amoniu, care se îmbogățesc apoi în azot prin adaos de azotat de amoniu sau prin neutralizarea cu amoniac a unui amestec de acid fosforic și acid azotic, conform următoarelor reacții chimice:

$$(n_1 + n_2)\,H_3PO_4 + (n_1 + 2n_2)\,NH_3 \rightarrow n_1NH_4H_2PO_4 + n_2(NH_4)_2HPO_4 \quad (1)$$

$$nHNO_3 + nNH_3 \rightarrow nNH_4NO_3 \quad (2)$$

Pentru formarea îngrășămintelor ternare, se adaugă și sarea de potasiu în cantitate corespunzătoare.

B. *Procedee pe bază de acid azotic*

În aceste procedee fosfații naturali se descompun cu acid azotic, după reacția:

$$CaF_2 \cdot 3\,Ca_3(PO_4)_2 + 20\,HNO_3 \rightarrow 6\,H_3PO_4 + 10\,Ca(NO_3)_2 + 2\,HF \quad (3)$$

Caracteristica principală a tuturor procedeelor cu atac cu acid azotic este aceea că în produsul rezultat din reacția de descompunere se găsește dizolvat tot calciul legat sub formă de azotat de calciu. Procedeele realizate se deosebesc în principal prin modul în care se îndepărtează calciul din reacție. Este posibil ca printr-un proces de răcire să se separe azotatul de calciu tetrahidrat, care apoi, prin conversie cu CO_2 și NH_3, se elimină sub formă de carbonat de calciu, iar azotatul de amoniu format este readus total sau parțial în masa de produs pentru a fi îmbogățită în azot:

$$Ca(NO_3)_2 \cdot 4\,H_2O + 2\,NH_3 + CO_2 \rightarrow 2\,NH_4NO_3 + CaCO_3 + 3H_2O \quad (4)$$

O altă posibilitate de a elimina calciul din masa de reacție este aceea de precipitare sub forma unui produs cu solubilitate redusă, și anume cu ionul SO_4^{2-};

$$Ca(NO_3)_2 + (NH_4)_2SO_4 + 2H_2O \rightarrow CaSO_4 \cdot 2H_2O + 2\,NH_4NO_3 \quad (5)$$

În cazul în care nu se dispune de o sursă secundară de $(NH_4)_2SO_4$, gipsul se supune unui proces de conversie cu CO_2 și NH_3, cînd se regenerează $(NH_4)_2SO_4$, care se recirculă în proces:

$$CaSO_4 \cdot 2H_2O + CO_2 + 2NH_3 + H_2O \rightarrow CaCO_3 + (NH_4)_2 \cdot SO_4 + 2H_2O \quad (6)$$

Utilizarea uneia din cele două posibilități de eliminare a calciului din masa de reacție sau combinarea lor sub diverse forme reprezintă metodele actuale de producere a îngrășămintelor compuse cu solubilitate ridicată a fosforului în apă prin descompunerea rocilor fosfatice cu acid azotic.

4. **Influența calității fosfaților naturali în fabricarea îngrășămintelor compuse**

Conținutul de P_2O_5 și valoarea raportului procentual CaO: P_2O_5 influențează, în special, consumul specific de acid utilizat pentru dizolvarea rocilor fosfatice. Variația consumurilor specifice calculate de acid azotic și acid sulfuric în funcție de conținutul de P_2O_5 și valoarea raportului procentual CaO: P_2O_5 din compoziția rocilor fosfatice este arătată în figura 4.

Din acest grafic se observă că valorile consumului specific de acid azotic variază între 3,1 și 4,3 t/t P_2O_5 atunci cînd conținutul de P_2O_5 este cuprins între 30 și 40%, iar raportul procentual CaO: P_2O_5 între 1,4 și 1,8.

Pentru aceeași compoziție a rocilor fosfatice consumul specific de acid sulfuric variază între 2,45 și 3,3 t/t P_2O_5. Concluzia principală care se desprinde din acest grafic este că lucrînd cu fosforite de calități inferioare, aceasta influențează în mod diferit eficiența economică a unei instalații de fabricare a îngrășămintelor complexe în funcție de procedeul adoptat. Pentru procedeele care utilizează atacul cu acid azotic influența calității fosforitelor asupra eficienței economice este mai redusă, decît în cazul procedeelor cu acid sulfuric, întrucît consumul suplimentar de acid azotic cauzat de calitatea slabă a fosforitelor se regăsește în final fie în compoziția îngrășămîntului fabricat, fie în azotatul de amoniu produs suplimentar.

Conținutul ridicat de carbonați din compoziția fosfaților duce la două mari inconveniente, și anume:

— consumul suplimentar de acizi pentru descompunere;

— spumare abundentă mai cu seamă în procedeele cu atac cu acid azotic datorită vitezei mari de reacție (viteza de reacție a acidului azotic cu rocile fosfatice este de circa 10 ori mai mare decît a acidului sulfuric).

Conținutul ridicat de substanțe organice în cazul tehnologiilor cu acid azotic determină două dezavantaje importante și anume:

— descompunerea unei părți din acidul azotic;

— măresc instabilitatea produselor finite.

Pentru evitarea inconvenientelor în procesul de fabricație cauzate de conținuturile ridicate de carbonați și substanțe organice din compoziția fosforitelor se preferă folosirea unor roci fosfatice în prealabil calcinate.

Conținutul de clor din cloruri provoacă o coroziune puternică asupra utilajelor confecționate din oțeluri antiacide [10] de tipurile V2A și V4A. În figura 5 se arată viteza de coroziune a acidului fosforic de 85%, cu conținut variabil de clor, asupra oțelurilor V2A extra și V4A extra, la temperatura de 100°C.

Din acest grafic se observă că, o dată cu creșterea conținutului de clor în amestecul de reacție, viteza de coroziune crește foarte mult, astfel încît la un conținut de peste 100 ppm clor nu se mai poate utiliza în construcția utilajelor nici oțelul V4A extra fără protecție anodică.

Viteza de coroziune a ionilor de clor asupra oțelurilor inoxidabile este intensificată de prezența

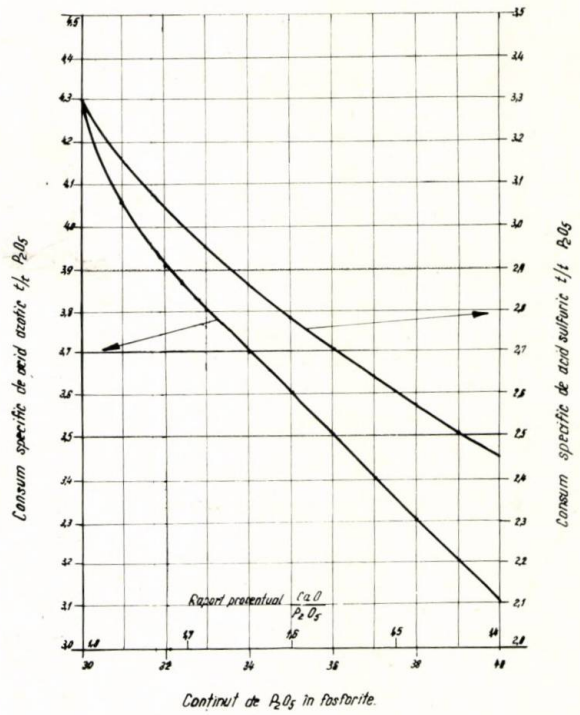


Fig. 4. Variația consumurilor specifice de acid azotic și acid sulfuric, în funcție de calitatea rocilor fosfatice.

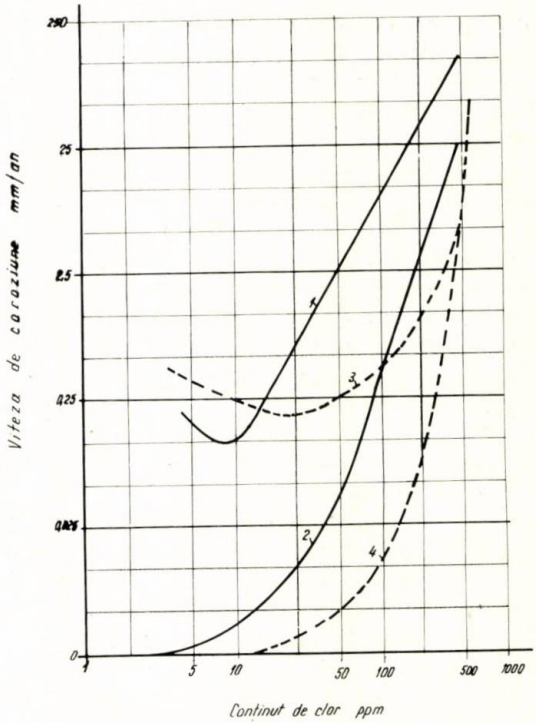


Fig. 5. Viteza de coroziune a acidului fosforic de 85% în stare agitată și staționară, în funcție de conținutul de clor, asupra oțelurilor V2A extra, de V4A extra, la temperatura de 100°C:

1 — oțel V_2A extra acid fosforic agitat; *2* — oțel V_4A extra acid fosforic agitat; *3* — oțel V_2A extra acid fosforic staționar; *4* — oțel V_4A extra acid fosforic staționar.

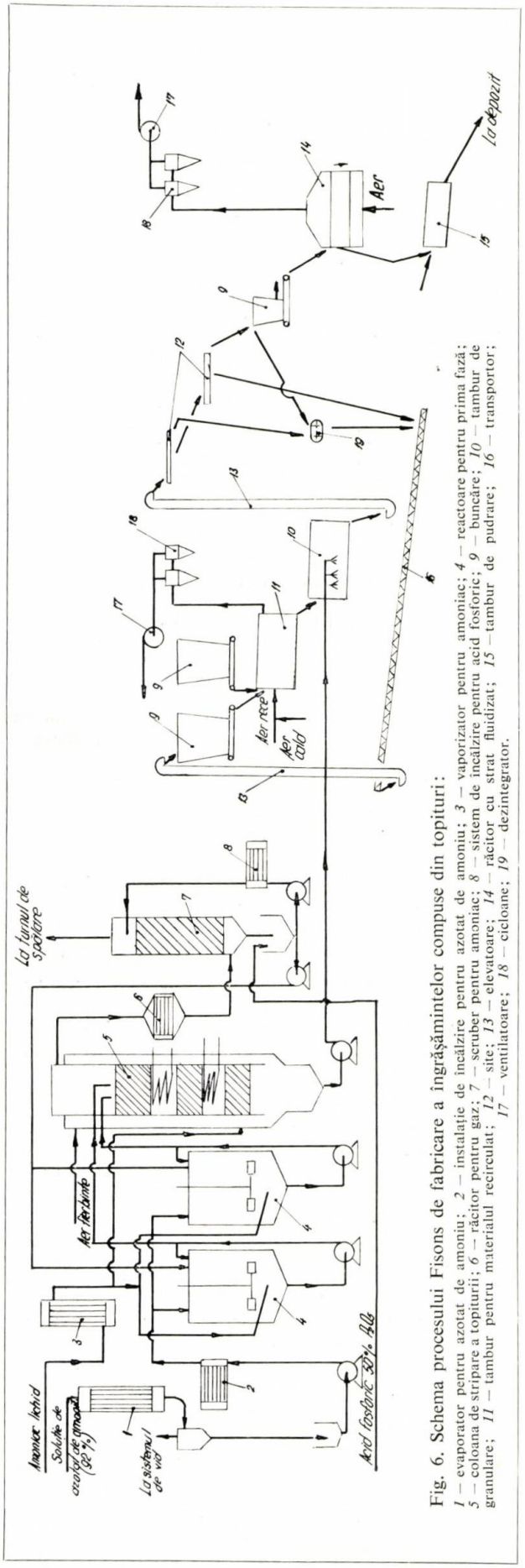


Fig. 6. Schema procesului Fisons de fabricare a îngrășămintelor compuse din topituri:
1 — evaporator pentru azotat de amoniu; *2* — instalație de încălzire pentru azotat de amoniu; *3* — vaporizator pentru amoniac; *4* — reactoare pentru prima fază; *5* — coloana de stripare a topiturii; *6* — răcitor pentru gaz; *7* — scruber pentru amoniac; *8* — sistem de încălzire pentru acid fosforic; *9* — buncăre; *10* — tambur de granulare; *11* — tambur pentru materialul recirculat; *12* — site; *13* — elevatoare; *14* — răcitor cu strat fluidizat; *15* — tambur de pudrare; *16* — transportor; *17* — ventilatoare; *18* — cicloane; *19* — dezintegrator.

ionilor F^{-1}, Si F_6^{-2} și a particulelor solide, care distrug peliculele protectoare formate pe suprafețele metalice.

Se remarcă faptul că influența corosivă a clorului asupra utilajelor confecționate din oțeluri de tipul V2A, V4A se constată atît în procedeele cu atac cu acid azotic, cît și în cele cu atac cu acid sulfuric.

Avînd în vedere faptul că echipamentul industrial al fazelor lichide în procedeele cu acid azotic se confecționează în întregime din aceste oțeluri, în timp ce la fabricarea acidului fosforic se folosesc în mare măsură protecțiile cu cauciuc și înzidiri (ceramice și grafit), efectul corosiv în primul caz este mult mai grav și de aceea pentru procedeele cu acid azotic se impune o limită maximă de conținut de clor în rocile fosfatice de 0,08%.

5. Procedee de fabricare a îngrășămintelor compuse cu acid fosforic (sulfuric)

Se vor exemplifica două procedee realizate industrial, care sînt mai reprezentative, prin modul de soluționare tehnologică a fazelor principale ale procesului: neutralizarea și anhidrizarea produsului.

5.1. *Procedeul Fisons de obținere a îngrășămintelor din topituri (fig. 6)*

Un exemplu tipic îl reprezintă fabricarea sortimentului 25: 10: 10, denumit comercial HIGH—N—62.

Acidul fosforic concentrat de 50—52% P_2O_5 este introdus în vase cu agitare 4 într-o masă de azotat de amoniu de 95%, unde este neutralizat cu amoniac, amestecul fiind menținut la o temperatură de 160—170°C prin aport de căldură exterior. Amestecul de săruri formate este trecut la un turn de deshidratare, 5 unde, cu un curent de gaze fierbinți amestecate cu amoniac, are loc treapta a doua de neutralizare și îndepărtarea apei din amestecul de săruri pînă la un conținut remanent de 0,4—0,6%. Gazele cu amoniacul nereacționat care părăsesc „turnul de deshidratare" sînt absorbite într-un scruber 7, stropit cu acid fosforic. Topitura de săruri astfel obținută este trimisă la granulare, într-un tambur operație ce se realizează, pe un pat de material recirculat, *10* în condițiile de temperatură riguros controlate. Materialul granulat ce părăsește granulatorul, avînd o temperatură de 100—110°C, este trimis la sortare *12*. Fracțiunea grobă este trecută prin dezintegratorul *19*, montat între cele două trepte de sortare. Finul reprezintă returul de material care se recirculă la granulator, care lucrează cu un raport de recirculat de 2: 1.

Fracțiunea între 2 și 4 mm reprezintă produsul finit care este condiționat prin răcire de la 55 la 35°C și apoi granulele se acoperă cu o peliculă de ulei special amestecat cu amine [15] denumit comercial „Armoflo 21".

Prin acest procedeu se pot fabrica mai mult sortimente de îngrășăminte bogate în azot, dintre care se exemplifică: 29: 14,5: 0; 30: 10: 0; 23: 11: 11; 20: 14: 14; 30: 12: 0; 25: 10: 10; 24: 24: 0; 17: 17: 17.

Solubilitatea în apă a fosforului în sortimentele obținute prin acest procedeu este foarte ridicată; teoretic aceasta este de peste 95%, dar practic se obține circa 86—87% (pentru sortimentul 25: 10: 10).

5.2. *Procedeul SAI* (Scottisch Agricultural Industries Ltd.)

Acest procedeu se caracterizează prin cumularea într-o singură operație a celor trei faze tehnologice principale: neutralizare, granulare și uscare. Uscarea produsului se realizează pe seama căldurii de neutralizare, fără aport exterior de căldură, întrucît întreaga cantitate de P_2O_5 și azot nitric se aduce în masa de reacție sub formă de acid fosforic, respectiv acid azotic.

Utilajul principal care cumulează funcțiile de neutralizator, granulator și uscător (fig. 7) este format din două tambure concentrice legate solidar între ele și care prin rotire asigură amestecarea componenților, însoțită de granularea materialelor.

Cilindrul exterior este prevăzut pe circumferință, la interior, la o extremitate cu o serie de cupe care ridică materialul, asigurîndu-i în același timp și o deplasare longitudinală, în sensul opus alimentării. Materialul ajuns la capătul tamburului exterior este alimentat parțial printr-o pîlnie în tamburul interior, formînd astfel patul de granule retur care constituie masa de material în care se desfășoară fazele de neutralizare, granulare și uscare; restul materialului este eliminat ca produs finit.

Materialul din tamburul interior, împreună cu granulele proaspăt formate, trece în tamburul exterior la capul de alimentare a reactanților.

Acidul azotic se injectează în masa de material în tamburul exterior, la extremitatea opusă deversării, iar acidul fosforic se pulverizează pe materialul în mișcare în tamburul interior. Amoniacul se distribuie în masa de material în ambele tambure. Un curent de aer este dirijat în special prin spațiul dintre cele două tambure concentrice.

Pentru fabricarea sorturilor de îngrășăminte ternare, în tamburul interior se introduce sarea de potasiu în cantitate dozată. Produsul finit este răcit în răcitorul *9*, și apoi sortat cu ajutorul unei site duble *10*. Partea grobă se macină în dezintegratorul *11* și împreună cu fracțiunea fină se reîntoarce la granulare, constituind parte din retur. Produsul finit este trimis la depozit (fig. 8).

Procesul de granulare este favorizat de gradul mare de recirculat (1 : 30) din interiorul agregatului principal, utilizînd un retur din exterior foarte redus.

Pentru realizarea unor produse de calitate, în condițiile unui bilanț caloric satisfăcător, este necesar să se folosească HNO_3 de 69% și H_3PO_4 de 44—45% P_2O_5 cînd se obțin granule cu o umiditate sub 0,5%.

Un agregat neutralizator, granulator, uscător avînd $\varnothing = 4{,}8$ m și lungimea de 18 m are o productivitate de 10 t/h material finit.

Prin acest procedeu se poate fabrica o gamă mare de sorturi cu formule foarte diferite, cum ar fi: 17,5 : 17,5 : 17,5; 23 : 11,5 : 11,5 etc.

6. Procedee de fabricare a îngrășămintelor complexe prin atacul fosfaților naturali cu acid azotic

Realizările recente în domeniul îngrășămintelor complexe prin atac cu acid azotic constau în perfecționarea unor procedee mai vechi, prin înlăturarea dezavantajelor acestora, astfel:

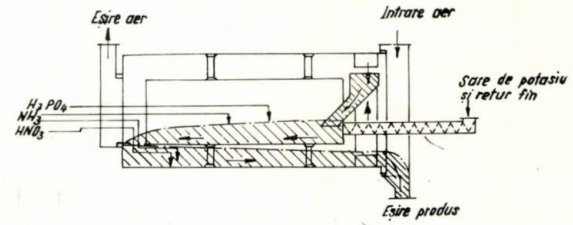


Fig. 7. Agregatul trifuncțional SAI, (neutralizator, granulator, uscător).

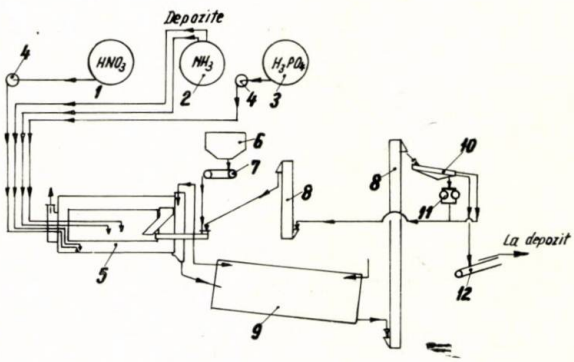


Fig. 8. Schema procesului SAI:
1, 2, 3 — depozite de HNO_3, NH_3 și H_3PO_4; *4* — pompe; *5* — neutralizator, granulator SAI; *6* — buncăr sare potasică; *7* — cîntar; *8* — elevator; *9* — răcitor; *10* — sită dublă; *11* — dezintegrator; *12* — transportor.

— creșterea solubilității în apă a P_2O_5 pînă la 80—85%, prin eliminarea într-o mai mare măsură a calciului din masa de reacție;

— mărirea concentrației în substanță activă a produselor fabricate;

— îmbunătățirea proprietăților fizico-mecanice ale îngrășămintelor.

Pînă în prezent s-au dezvoltat mai multe procedee care, utilizînd atacul cu acid azotic al fosfaților naturali, pot asigura producerea unor sorturi de îngrășăminte compuse, cu solubilitate ridicată a fosforului în apă și cu un conținut superior de azot, și anume:

A. Procedee care elimină calciul din masa de reacție prin cristalizare sub formă de azotat de calciu tetrahidrat.

6.1. *Procedeul Norsk Hydro*

6.2. *Procedeul SCHZ — Kaltenbach*

B. Procedee care elimină calciul din masa de reacție prin precipitare cu SO_4^{2-} sub formă de $CaSO_4 \cdot 2H_2O$.

6.3. *Procedeul DSM* (Stamicarbon)

6.4. *Procedeul Chemico.*

C. Procedee mixte care utilizează atît cristalizarea, cît și precipitarea pentru eliminarea calciului.

6.5. *Procedeul TVA* (Tennesse Valley Authority).

La toate procesele menționate, faza de reacție este una din cele mai importante, iar la procedeele din grupa A condițiile tehnologice ale acestei faze determină gradul de solubilitate în apă a P_2O_5 din produsul finit.

Reacțiile chimice principale care au loc în această fază sînt următoarele:

$$CaF_2 \cdot 3\,Ca_3(PO_4)_2 + (20 + x)\,HNO_3 \rightarrow 6\,H_3PO_4 + 10\,Ca(NO_3)_2 + 2\,HF + xHNO_3 \qquad (7)$$

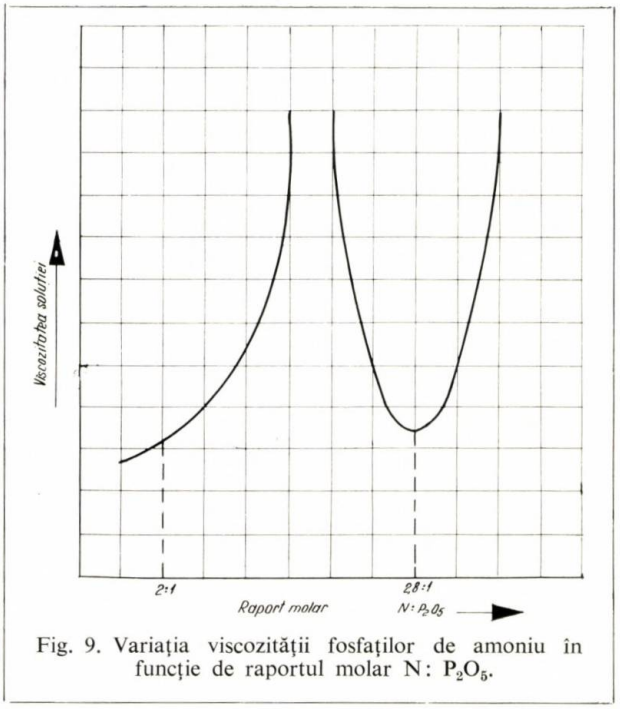


Fig. 9. Variația viscozității fosfaților de amoniu în funcție de raportul molar N: P_2O_5.

$$CaCO_3 + 2\,HNO_3 \rightarrow Ca(NO_3)_2 + CO_2 + H_2O \quad (8)$$

$$6\,HF + SiO_2 \rightarrow H_2SiF_6 + 2\,H_2O \quad (9)$$

$$H_2SiF_6 + Ca^{2+} \rightarrow CaSiF_6 + 2\,H^+ \quad (10)$$

Din reacția chimică (7) se observă că pentru atacul rocilor se utilizează un exces de acid azotic. Excesul de acid azotic în acest proces are ca efect:

— evitarea formării precipitatului de $CaHPO_4$;

— scăderea solubilității $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ după cristalizarea acestuia.

Aceste efecte determină:

— pierderi minime de P_2O_5 în proces;

— creșterea gradului de extracție a calciului din proces și deci mărirea procentului de P_2O_5 solubil în apă, la procedeele cu cristalizare;

— vehicularea mai ușoară a soluțiilor.

Pentru procedeele cu cristalizare, gradul de solubilitate în apă a P_2O_5 la faza de reacție este influențat și de către concentrația acidului azotic utilizat. Cu cît concentrația acidului azotic este mai mare, cu atît solubilitatea cristalelor de $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ în excesul de acid azotic va fi mai mică. Pentru a se obține un grad de solubilitate în apă a P_2O_5 în proporție de 85%, se utilizează acid azotic cu o concentrație de 58% și o temperatură de cristalizare a $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ de —5°C.

În procedeele din grupa B îndepărtarea calciului se face prin precipitarea acestuia sub formă de gips, cu ajutorul unei soluții de $(NH_4)_2SO_4$, conform reacției:

$$Ca(NO_3)_2 + (NH_4)_2SO_4 + 2\,H_2O \rightarrow 2NH_4NO_3 + CaSO_4 \cdot 2\,H_2O \quad (11)$$

După îndepărtarea calciului din masa de reacție ca azotat sau ca sulfat, soluțiile rezultate sînt trecute la faza de neutralizare cu amoniac gazos, unde au loc următoarele procese chimice principale:

$$HNO_3 + NH_3 \rightarrow NH_4NO_3 \quad (12)$$

$$H_3PO_4 + NH_3 \rightarrow NH_4H_2PO_4 \quad (13)$$

$$H_3PO_4 + 2\,NH_3 \rightarrow (NH_4)_2HPO_4 \quad (14)$$

$$CaSiF_6 + 4\,Ca(NO_3)_2 + 2(NH_4)_2HPO_4 + 4\,NH_3 \rightarrow \rightarrow 2CaHPO_4 + 8\,NH_4NO_3 + 3\,CaF_2 + SiO_2 \quad (15)$$

Din cauza variației mari a viscozității soluțiilor în funcție de raportul N: P_2O_5 de la faza de neutralizare, fapt evidențiat în figura 9, faza de neutralizare se realizează în două trepte. Fiecare treaptă se desfășoară în condițiile de viscozitate minimă a soluțiilor.

În prima treaptă, neutralizarea acidului fosforic se face numai pînă la $NH_4H_2PO_4$ (raport molar N: P_2O_5 = 2/1), cînd are loc o creștere bruscă de temperatură (pînă la 130°C) și evaporarea unei mari cantități de apă. În treapta a doua neutralizarea se continuă pînă cînd raportul molar N: P_2O_5 devine 2,8/1, adică pînă în momentul cînd circa 40% din $NH_4H_2PO_4$ trece în $(NH_4)_2HPO_4$.

După faza de neutralizare, pentru obținerea sortimentelor bogate în azot se face adaosul de soluție de NH_4NO_3 în funcție de raportul procentual N: P_2O_5, care se dorește a fi realizat în produsul finit. O dată cu adaosul soluției de azotat de amoniu are loc și o scădere a viscozității soluției.

După ajustarea raportului procentual N: P_2O_5, soluțiile trec la faza de evaporare.

Eliminarea apei din proces se realizează prin evaporarea soluțiilor neutralizate în evaporatoare speciale, capabile să îndepărteze apa din produs pînă la limita inferioară lui 0,5%, cînd se obțin topituri de săruri, constituite din amestecuri eutectice (fig. 1).

Îndepărtarea apei prin evaporare pînă la stadiul de topitură prezintă, pe lîngă avantajul unui volum mic de aparatură și randamente calorice ridicate, condiții de siguranță totală în exploatare chiar și pentru sortimente foarte bogate în azot, întrucît exclude orice posibilitate de descompuneri violente și, deci, de accidente, care pot apărea în cazul uscării cu gaze fierbinți în fază solidă, în special la sortimentele ternare.

După faza de evaporare topitura de săruri cu un conținut de maximum 0,5% apă trece la faza de granulare. Pentru obținerea sorturilor ternare (NPK), înainte de granulare topitura de săruri se amestecă cu clorură de potasiu (sau sulfat de potasiu), care în prealabil au fost uscate și măcinate. În procedeele moderne, granularea se realizează prin pulverizarea topiturilor în turnuri de granulare cu circulație de aer în contracurent similar ca cele utilizate la fabricarea ureei și a azotatului de amoniu.

Din cauza variației mari a viscozității topiturilor, granularea în turnuri impune anumite condiții în ceea ce privește valorile rapoartelor procentuale N: P_2O_5; P_2O_5: K_2O și N: K_2O în sorturile de îngrășăminte care pot fi fabricate.

Sorturile de îngrășăminte provenite din topituri ce pot fi granulate în bune condiții în turnuri trebuie să se înscrie în următoarele limite în ceea ce privește rapoartele procentuale ale elementelor nutritive, în scopul asigurării unor condiții de viscozitate convenabile:

N: P_2O_5 — minimum 0,6;

P_2O_5: K_2O — maximum 1;

N: K_2O — minimum 0,8.

În ceea ce privește îmbunătățirea calităților de curgere ale topiturilor aduse la granulare, se constată că azotatul de amoniu contribuie la scăderea viscozității topiturilor, în timp ce fosfații de amoniu și sărurile de potasiu duc la creșterea viscozității acestora.

Granularea topiturilor în turnuri duce la formarea unor granule de formă sferică, cu o suprafață sticloasă, lipsite de porozitate. Aceste granule avînd o suprafață specifică mică deși au solubilitate mare, asigură o remanență pe o durată mai lungă a îngrășămîntului în sol.

Din turnul de granulare produsul trece la sitare și apoi la răcire. Răcirea granulelor are rolul de trecere rapidă prin punctele de tranziție (125 și 84°C) a stărilor polimorfe ale azotatului de amoniu din compoziția îngrășămîntului, pentru a se reduce la minimum tensiunile interne din granule.

După răcire, produsul trece la faza de condiționare, unde granulele se acoperă cu o peliculă protectoare, în scopul evitării aglomerării acestora în timpul depozitării.

Azotatul de calciu tetrahidrat separat în cazul procedeelor din grupa A și gipsul rezultat de la procedeele din grupa B se poate transforma prin conversie cu NH_3 și CO_2.

Conversia acestor compuși în NH_4NO_3 și, respectiv, $(NH_4)_2SO_4$ se face cu o soluție de carbonat de amoniu, care se formează prin absorbția în apă a unui curent de NH_3 și CO_2, conform următoarelor reacții chimice:

$$CO_2 + 2NH_3 + H_2O \rightarrow (NH_4)_2CO_3 \quad (16)$$

$$Ca(NO_3)_2 + (NH_4)_2CO_3 \rightarrow 2\,NH_4NO_3 + CaCO_3 \quad (17)$$

$$CaSO_4 + (NH_4)_2CO_3 \rightarrow (NH_4)_2SO_4 + CaCO_3 \quad (18)$$

După separarea $CaCO_3$ soluția de $(NH_4)_2SO_4$ este redusă în circuitul fabricației, iar soluția de azotat de amoniu, după o prealabilă concentrare, parțial trece la corecția raportului procentual $N:P_2O_5$, iar o altă parte este prelucrată la azotat de amoniu granulat sau nitrocalcar.

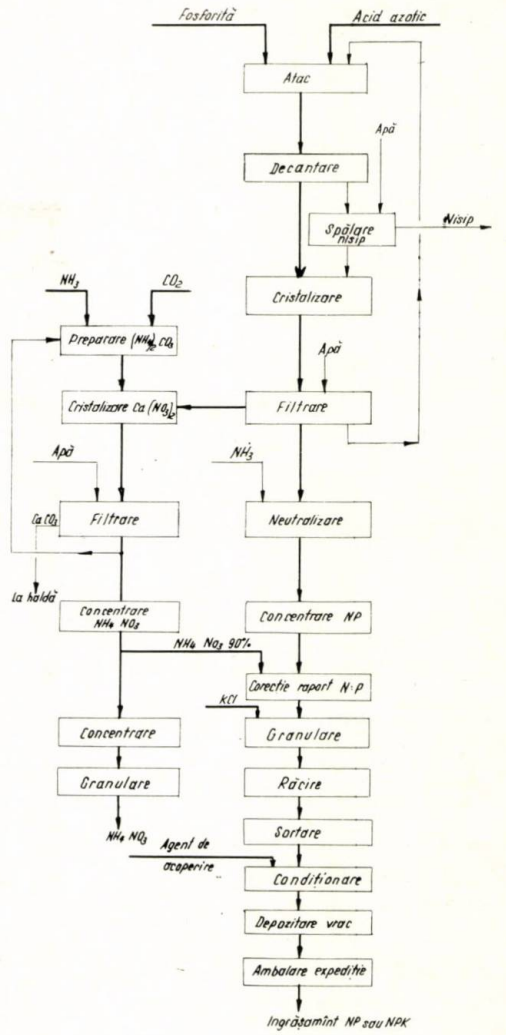


Fig. 10. Schema fluxului tehnologic al procedeului Norsk-Hydro (după BCE process SCAN — december 1968).

6.1. *Procedeul Norsk-Hydro*

Fluxul tehnologic al procedeului Norsk-Hydro se prezintă în figura 10.

Atacul rocilor fosfatice se realizează cu acid azotic de 58—60%, cu formarea acidului fosforic și azotatului de calciu.

Separarea a peste 80% din calciu se realizează prin cristalizare sub formă de $Ca(NO_3)\cdot 4H_2O$ la temperatura de — 5°C și filtrarea acesteia. Răcirea se face indirect, cu ajutorul unui agent frigorific. La cristalizare se formează cristale mari de $Ca(NO_3)_2\cdot 4H_2O$ de 0,6—1 mm, soluția obținută după separarea cristalelor se neutralizează cu amoniac gaz în două trepte.

Azotatul de calciu tetrahidrat separat se topește în apa lui de cristalizare și se tratează cu o soluție de $(NH_4)_2CO_3$, obținută prin absorbția NH_3 și CO_2 în apă, cînd se formează azotat de amoniu și carbonat de calciu. După filtrarea $CaCO_3$, soluția de azotat de amoniu se concentrează, după care parțial se adaugă la fluxul principal de soluție pentru ajustarea raportului N/P_2O_5 pînă la valoarea dorită, iar o altă parte se trimite la granulare, obținîndu-se ca produs finit. Soluția de îngrășămînt rezultată după neutralizare se trimite la evaporare pînă la obținerea unei topituri cu maximum 0,5% apă, după care trece la granulare în turnuri. În cazul cînd se dorește obținerea unui îngrășămînt ternar (NPK), înainte de granulare se adaugă în topitură o sare de potasiu. După granulare, produsul trece la răcire, sitare și pudrare. Returul de la sortare este de circa 3% din producția finită.

Prin acest procedeu se poate obține o gamă întreagă de sorturi, al căror raport N/P_2O_5 variază între 0,6 și 2. Solubilitatea în apă a P_2O_5 poate ajunge pînă la 85%. În cazul fabricării sorturilor 2:1 și 2:1:1 practic nu mai apare producție suplimentară de azotat de amoniu, aceasta crescînd pe măsura micșorării raportului N/P_2O_5 în sorturile fabricate.

6.2. *Procedeul SCHZ — Kaltenbach*

Fluxul tehnologic al procedeului SCHZ — Kaltenbach este prezentat în figura 11.

Procedeul SCHZ — Kaltenbach, în principal, diferă de procedeul Norsk—Hydro în ceea ce privește

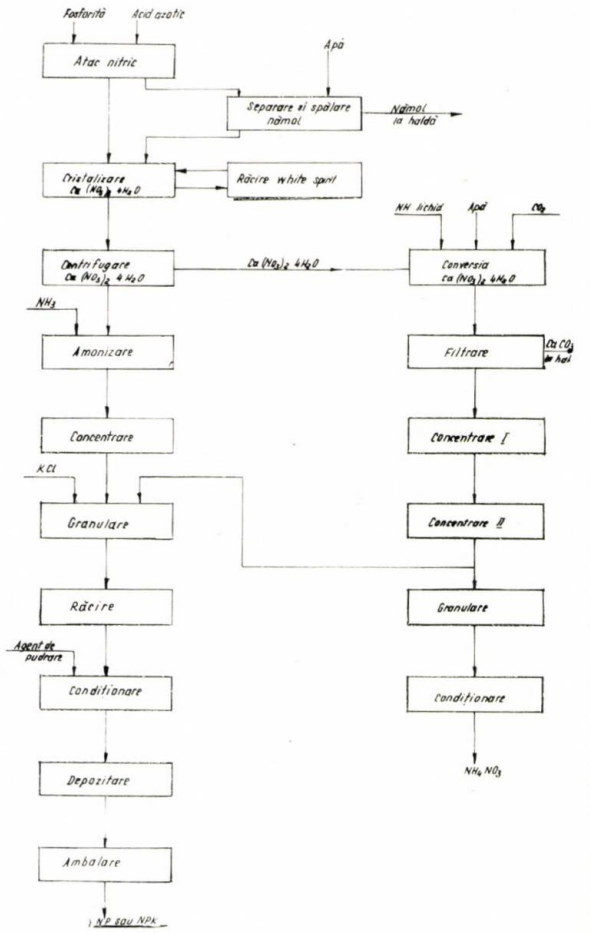


Fig. 11. Fluxul tehnologic al procedeului SCHZ — Kaltenbach.

fazele de cristalizare și separare a cristalelor, restul fazelor fiind similare.

La acest procedeu cristalizarea se face în două trepte prin amestecarea unui agent de răcire (white-spirit) în masa de reacție. Separarea agentului de răcire se realizează în cristalizor prin decantare. Separarea cristalelor de $Ca(NO_3)_2 \cdot 4\,H_2O$ se face prin centrifugare.

6.3. *Procedeul Stamicarbon (DSM)*

Fluxul tehnologic al procedeului Stamicarbon este prezentat în figura 12. În acest procedeu eliminarea calciului se face prin precipitare cu ajutorul unei soluții recirculate de $(NH_4)_2SO_4$ de 38%, cînd aceasta precipită sub formă de gips. În acest procedeu eliminarea calciului este mai completă decît în cazul cristalizării $Ca(NO_3)_2 \cdot 4\,H_2O$, astfel încît se obțin produse în care P_2O_5 are o solubilitate în apă de peste 90%. După separarea gipsului, filtratul trece la neutralizare, iar gipsul — la faza de conversie, unde se obține o soluție de sulfat de amoniu de 38%, care se recirculă în proces. În principiu, celelalte faze ale procesului tehnologic sînt similare cu cele din procedeul Norsk-Hydro.

Prin acest procedeu se pot obține numai sorturile 2 : 1 : 0 și 2 : 1 : 1, deci o gamă foarte restrînsă. Sorturi cu rapoarte N/P_2O_5 mai mici decît 2 se obțin prin combinarea acestui procedeu cu separarea prin răcire a azotatului de calciu tetrahidrat, sau prin adaos suplimentar de H_3PO_4. În cazul combinării procedeului Stamicarbon cu faza de răcire și separare a cristalelor de $Ca(NO_3) \cdot 4H_2O$, atunci filtratul de la separarea cristalelor se adaugă la fluxul principal de soluție, rezultat după separarea gipsului. Azotatul de calciu tetrahidrat după separare poate fi trecut la faza de conversie în azotat de amoniu.

6.4. *Procedeul CHEMICO*

Fluxul tehnologic al procedeului Chemico este prezentat în figura 13.

În acest procedeu roca fosfatică este atacată de un amestec de acid azotic și sulfat de amoniu, conform următoarei reacții:

$$CaF_2 \cdot 3Ca_3\,(PO_4)_2 + 20\,HNO_3 + 10\,(NH_4)_2SO_4 + 20\,H_2O \rightarrow$$
$$\rightarrow 6\,H_3PO_4 + 2\,HF + 20\,NH_4NO_3 + 10\,CaSO_4 \cdot 2\,H_2O \qquad (19)$$

Precipitatul de gips se separă prin filtrare, după care trece la faza de conversie în sulfat de amoniu. Soluția de sulfat de amoniu rezultată se recirculă

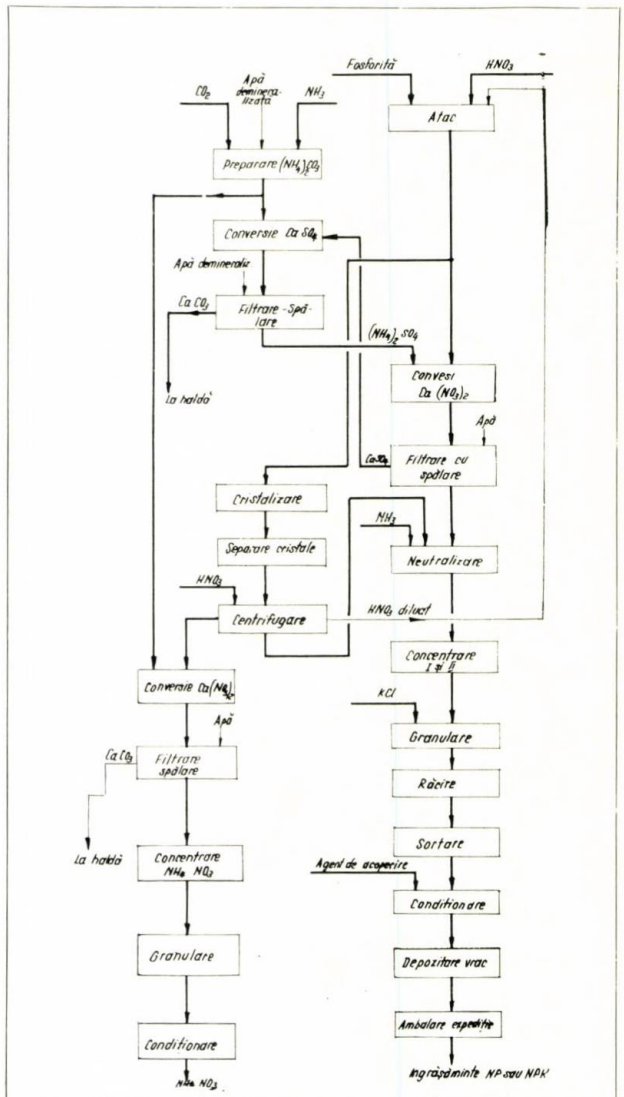


Fig. 12. Fluxul tehnologic al procedeului Stamicarbon.

la atacul rocii fosfatice. Soluția-mamă rezultată la filtrarea gipsului se tratează cu amoniac pînă la pH = 3,5, cînd calciul rezidual precipită sub formă de fosfat dicalcic. Acesta se separă prin filtrare, după care trece la uscare, de unde rezultă ca produs finit. Filtratul rezultat conține, în principal, NH_4NO_3, fosfați de amoniu și în cantități mici $(NH_4)_2SO_4$. Această soluție se supune unui proces de concentrare și răcire, cînd cristalizează fosfatul monoamoniacal, care se separă prin centrifugare, obținîndu-se un îngrășămînt 12:60:0, în care P_2O_5 este complet solubil în apă. Soluția-mamă se concentrează mai departe pînă la obținerea unei topituri care conține circa 90% NH_4NO_3 și care trece la granulare.

Prin acest procedeu se obțin produse aproape pure, care, prin amestecare cu alți componenți, formează o gamă largă de sorturi NPK, toate avînd o solubilitate ridicată în apă a P_2O_5.

6.5. *Procedeul TVA*

Fluxul tehnologic al procedeului TVA este prezentat în figura 14.

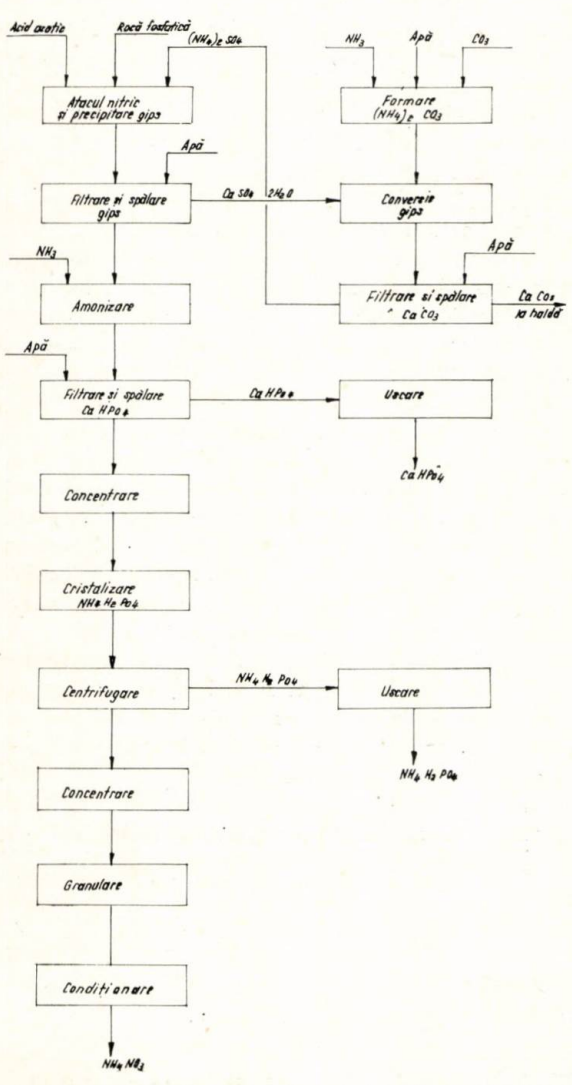


Fig. 13. Fluxul tehnologic al procedeului CHEMICO.

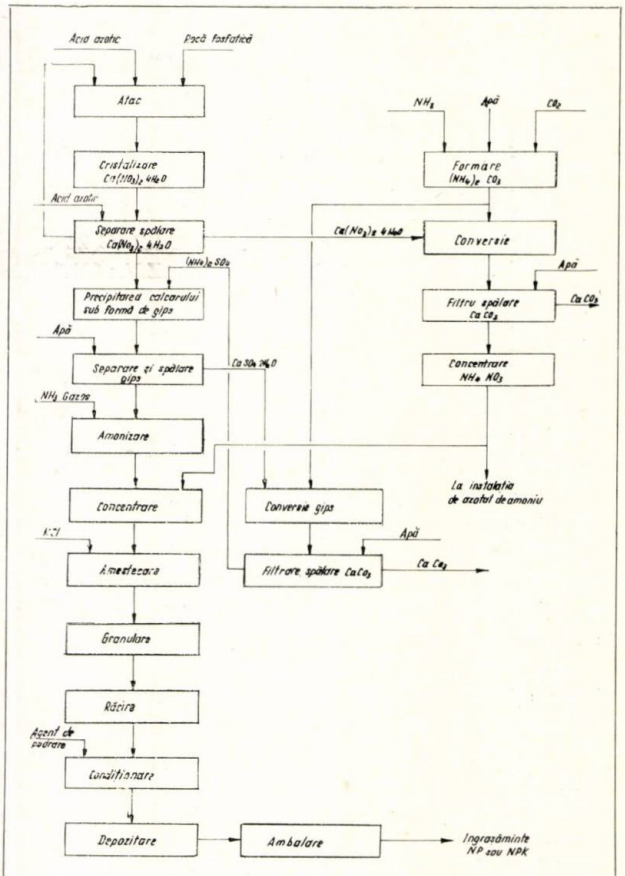


Fig. 14. Fluxul tehnologic al procedeului TVA.

Combinînd procedeul Norsk-Hydro cu procedeul sulfat, TVA elimină majoritatea calciului prin cristalizarea $Ca(NO_3)\cdot 4H_2O$ la temperatură joasă, iar restul prin precipitare cu $(NH_4)_2SO_4$. Atît azotatul de calciu tetrahidrat cît și gipsul trec la conversie în azotat de amoniu, respectiv sulfat de amoniu. Acesta din urmă se recirculă în proces, iar azotatul de amoniu se adaugă parțial la fluxul principal de soluție, fapt care permite o mai mare flexibilitate a raportului $N:P_2O_5$ în sorturile de îngrășăminte fabricate.

Bibliografie

1. Campbell, I. C. și Ulmer, H. E. The Role of Polyphosphates in Fertilizer, martie, 1968.
2. Caramete, C. ș.a. Raport asupra rezultatelor cercetărilor privind influența diferitelor tipuri de îngrășăminte asupra porumbului furajer, cultivat pe diferite tipuri de sol. Institutul de cercetări pentru cereale și plante tehnice-Fundulea, 1968–1969 (lucrare nepublicată).
3. Porter, S. T. și Seldrick, W. F. Procedeul Fisons pentru fabricarea îngrășămintelor granulate concentrate din topitură. Fertilizer Industry Round Table, Washington, oct. 1966.
4. Kjekshuss, S. E. și Mostad, F. Self Sustaining decomposition of NPK-Fertilizer made from rock phosphate dissolved in nitric acid. Norsk-Hydro-Porsgruun-Norway, 1967.
5. Parker, A. B. și Watchorn, N. Self-propagating decomposition in inorganic fertilizers containing ammonium nitrate. Society of Chemical Industry I. Sci. Fd. Agric., 1965.
6. Barklay, K. S. Physical-Chemical Studies an Decomposition Reactions and the Safe Handling of Ammonium Nitrate-Bearing Fertilizers Fisons – Levington Research Station, Ipswich England – Conference in Edinbourgh, 1965.
7. * * * Bulk storage of NPK Fertilizers Norsk Hydro-Porsgruun. Norway, dec. 1967.
8. * * * Fisons HIGH – N–62. În: The Journal of World Phosphorus and Potassium, nr. 23, iun-iul. 1966, p. 22–23.
9. Moldovan, I. Popovici, N. și Chivu, Gh. The Technology of Mineral Fertilizers. The British sulphur Corporation Ltd, cap. X (sub tipar). Ed. Meridiane, București.
10. Steensland, O. și Pulkkinen, R. În: Chem. Eng., 14, nr. 4, 1969.
11. * * * BCE process SCAN-NPK compound Norsk-Hydro process.
12. Strelzoff, S. În: Chem. Eng. nr. 15, 1968.
13. * * * Chem. Ind. Nr. 49, 1968.

BREVETE

BREVET nr. **51226** Cl.: 40 c, 1/10
Înregistrat: 12.III.1962
Publicat : 20. VIII. 1968 40 c, 1/16
Autori : prof. dr. Gheorghe Iosif Facsko C.I.B. C 22 d
dr. ing. Ioan Rădoi C.Z.V.: 621.357.76
Titular : Ministerul Industriei Chimice
Titlul : **Procedeu de intensificare a rafinării electrolitice a metalelor**

Invenţia se referă la un procedeu de intensificare a rafinării electrolitice a metalelor prin solubilizarea anodului constituit din metal impur şi depunerea pe catod a metalului pur.

Este cunoscută rafinarea electrolitică a metalelor, utilizînd electrozi staţionari. În aceste procese însă, densitatea de curent aplicată este limitată de apariţia polarizării de concentraţie, care este cu atît mai accentuată, cu cît este mai mică concentraţia în soluţie a ionului care se descarcă, precum şi coeficientul său de difuziune.

Una dintre metodele cunoscute de reducere a polarizării de concentraţie prevede reducerea stratului de difuzie prin agitarea soluţiei din imediata vecinătate a catodului. Agitarea soluţiei poate fi făcută prin rotirea catodului, efectul acestei rotiri fiind însă limitat, deoarece pe suprafaţa catodului se formează un strat pelicular aderent, care se roteşte solidar cu acesta. Grosimea stratului de difuzie este astfel limitată la grosimea stratului pelicular aderent.

Invenţia prezentată înlătură acest dezavantaj, prin aceea că, în scopul eliminării polarizării de concentraţie, care apare la catod şi a eliminării pasivării anodului în timpul procesului de electroliză, electrozii sînt supuşi vibrării cu o frecvenţă, de exemplu, de 50 Hz şi o amplitudine, de exemplu de 2 mm.

Procedeul permite intensificarea depunerii metalelor, asigurînd astfel sporirea productivităţii instalaţiei.

BREVET nr. **51227** Cl.: 12 o, 21
Înregistrat: 10.III.1967 C.I.B.: C 07 c
Publicat : 14.VIII.1968 C.Z.U.: 547.475.2
Autori : farm. Ghiocel Radu Raul
ing. Niţelea Ion
ing. Slave Tudor
Nicolae Augustina
Titular : Uzina de medicamente — Bucureşti
Titlul : **Procedeu de purificare a vitaminei C**

Invenţia se referă la un procedeu de purificare a vitaminei C, cristal brut, din soluţie diluată.

În scopul eliminării unor impurităţi organice şi a evitării reacţiei de descompunere a vitaminei C, soluţia brută se trece, la temperatura mediului ambiant, peste o răşină schimbătoare de ioni anionică şi apoi peste cărbune pentru reţinerea substanţelor colorante.

Procedeul, conform invenţiei, prezintă avantaje prin puritatea avansată a produsului (99,8%), randamentele superioare obţinute (peste 90%) şi prin simplitatea procedeului.

BREVET nr. **51354** Cl.: 22 b, 11
Înregistrat: 06.XII.1965
Publicat : 04.XI.1968 C.I.B. C 09 b
Autori : Constantin Iliescu C.Z.U. 547
Otto Vidor
Titular : Uzina chimică „GETICA" — Bucureşti
Titlul : **Procedeu de preparare a violetului de metil**

Invenţia se referă la un procedeu de preparare a violetului de metil prin metoda topiturii uscate.

Se cunoaşte procedeul de preparare a violetului de metil, care constă în oxidarea dimetilanilinei prin suflare cu aer în prezenţa clorurii de sodiu, a sulfatului de cupru şi a xilenolului, urmată de alcalinizare cu hidroxid de sodiu şi tratare cu sulfură de sodiu. Prin tratare cu acid sulfuric se obţine colorantul sub formă de sulfat, care este transformat în clorhidrat prin adăugare de clorură de sodiu.

Dezavantajul acestui procedeu constă în faptul că dozarea aerului este necorespunzătoare ca debit, ceea ce duce la variaţii necontrolabile ale nuanţei colorantului.

Procedeul, conform invenţiei, înlătură acest dezavantaj prin aceea că la faza de oxidare a dimetilanilinei, admiterea aerului în vas se face prin fante practicate de preferinţă în capacul vasului, fante care se pot deschide, regla şi închide după un program definit, colorantul final fiind obţinut prin amestecarea şarjelor rezultate separat, cu caracteristici corespunzătoare dozării diferenţiate a aerului. Sulfatul de cupru se adaugă 50—60% sub formă de cristale de 20—25 mm, restul sub 5 mm. Clorura de sodiu are o umiditate de maximum 0,5%, iar crezolul folosit, un conţinut de maximum 40% metacrezol. Alcalinizarea topiturii cu hidroxid de sodiu se efectuează în două faze: în prima fază alcalinizarea este condusă pînă la separarea soluţiei saline, restul de hidroxid de sodiu fiind adăugat concomitent cu încălzirea treptată a topiturii pînă la 95°C. Sulfura de sodiu se adaugă în cantitate stoichiometrică, necesară pentru transformarea întregii cantităţi de cupru în sulfură de cupru. Pentru obţinerea sulfatului de metilviolet, şarjele supraoxidate sînt extrase cu cantităţi reduse de acid sulfuric, iar la transformarea sulfatului de metil violet în clorhidrat, se precipită cu sare şi se răceşte la 50°C, agitarea oprindu-se obligatoriu după atingerea temperaturii prescrise.

Invenţia prezintă avantajul că asigură o dozare riguroasă a aerului în procesul de oxidare a dimetilanilinei, obţinîndu-se un colorant de bună calitate.

I. Al. Crişan

Parametrii fundamentali ai metodelor titrimetrice*

În prezent, se pune din ce în ce mai mult accentul pe problema aprecierii şi selecţiei metodelor de analiză chimică, care pot servi cel mai bine într-un caz concret dat. Pentru a putea efectua o apreciere obiectivă şi o selecţie utilă, este necesar să se cunoască parametrii care caracterizează diferitele şi numeroasele metode de analiză. Dintre toţi parametrii cunoscuţi, cei mai importanţi sînt exactitatea şi precizia metodelor de analiză, deoarece numai metodele exacte şi precise dau rezultate corecte, deci numai acestea se pot aplica în practică şi numai acestora li se pot ataşa şi alţi parametri care să le caracterizeze (rapiditate, preţ, sensibilitate, selectivitate, specificitate etc.). Exactitatea şi precizia metodelor de analiză chimică depind însă de unii parametri chimici sau fizico-chimici ai sistemelor analizate. Între exactitate şi precizie, pe de o parte, şi parametrii chimici şi fizico-chimici, pe de altă parte, există anumite relaţii insuficient studiate, exprimate pînă în prezent mai mult calitativ. Respectarea acestor relaţii permite chimistului analist să obţină rezultate corecte, iar neglijarea lor îi aduce serioase prejudicii.

O titrare oarecare este în fond o măsurare chimică, iar parametrul măsurat este volumul V al unei soluţii de reactiv de concentraţie cunoscută. Măsurarea volumului este ultima operaţie şi depinde de modul cum a fost sesizat momentul teoretic al echivalenţei reactivilor, numit punct de echivalenţă [1—3]. Obişnuit, punctul de echivalenţă se aproximează cu ajutorul momentului practic al echivalenţei reactivilor, numit punct final [2]. Problema fundamentală a oricărei titrimetrii este, deci, identificarea corectă a punctului de echivalenţă. Pentru a putea afla condiţiile în care se poate identifica corect punctul de echivalenţă este necesar să se cunoască bine reacţiile de titrare şi parametrii analitici care le caracterizează. Se ştie de mult că în timpul titrării se modifică concentraţiile partenerilor de reacţie, iar la punctul de echivalenţă apare o modificare bruscă a concentraţiei c a unor parteneri. Această variaţie bruscă de concentraţie se numeşte obişnuit „salt de concentraţie" şi se notează Δc. Saltul este cu atît mai mare, cu cît concentraţia substanţelor reactante şi constanta globală a reacţiei de titrare sînt mai mari [3, 4]. Pentru o titrare dată, mărimea saltului este în funcţie de eroarea maximă e_{max}, admisă la titrare, dacă — prin definiţie — eroarea de titrare este raportul dintre cantitatea de substanţă titrată aflată $c_{\overline{X}}$ şi cantitatea de substanţă titrată total existentă c_A în proba de analizat:

$$e = c_{\overline{X}}/c_A$$

În *titrimetria chimică* aflarea punctului de echivalenţă se reduce la sesizarea saltului de concentraţie, cu ajutorul indicatorilor chimici, care sînt capabili să „măsoare" anumite variaţii de concentraţie a unor parteneri de reacţie. Cea mai mică variaţie de concentraţie pe care o pot sesiza indicatorii este tocmai intervalul lor de viraj, notat ΔI; acest interval însă se referă numai la variaţii între nivelurile de concentraţie bine determinate. Acest dezavantaj îl prezintă, dar într-o măsură mult mai mică, şi *titrimetria fizică*, în care saltul de concentraţie se sesizează urmărind o proprietate fizică P, a cărei valoare depinde de concentraţia de echilibru c a unor parteneri de reacţie. În acest caz, la punctul de echivalenţă apare un „*salt de proprietate*, ΔP". Măsurarea valorilor P se face cu un instrument fizic potrivit ales, care poate sesiza variaţii mici Δp ale proprietăţii urmărite. În cele ce urmează se va nota prin ΔP_{min} acea variaţie minimă a proprietăţii urmărite care corespunde momentul echivalenţei reactivilor.

Dacă se reprezintă grafic concentraţia c sau proprietatea P în funcţie de volumul de soluţie titrantă V, se obţin curbe de titrare liniare sau neliniare (cu punct de intersecţie sau cu punct de inflexiune). Punctele curbei de titrare reflectă diferitele momente ale titrării (fig. 1), deci reflectă atît punctul de echivalenţă (definit de valorile c_e — V_e sau P_e — V_e), cît şi punctul final (definit de valorile c_f — V_f sau P_f — V_f). În marea majoritate a cazurilor, punctul final nu coincide cu punctul de echivalenţă, şi pentru a putea exprima riguros condiţiile chimice ale exactităţii şi preciziei este necesar să se studieze poziţia relativă a acestor două puncte. În acest scop, curbele de titrare din lucrare sînt astfel reprezentate, încît sensul de creştere al valorilor c şi P să coincidă cu sensul abscisei şi ordonatei. Acest mod de reprezentare oferă în plus şi avantajul tratării uniforme a tuturor cazurilor care se ivesc în practica analitică. Reprezentarea grafică obişnuită în prezent: $p\mathrm{H}$ — V, pM — V, E — V etc. nu este cea mai bună, deoarece oferă o imagine indirectă a mersului titrării.

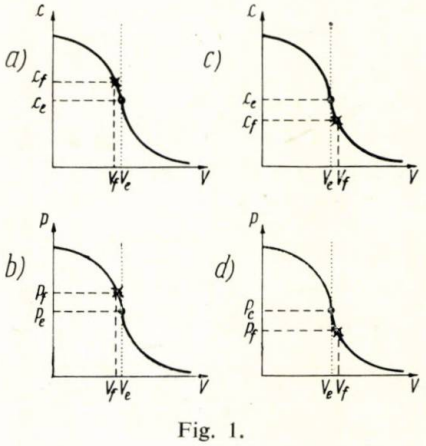


Fig. 1.

* Lucrarea a fost prezentată la Consfătuirea pe ţară a chimiştilor analişti: „Automatizarea în chimia analitică", Piatra Neamţ, 24—25 mai 1968.

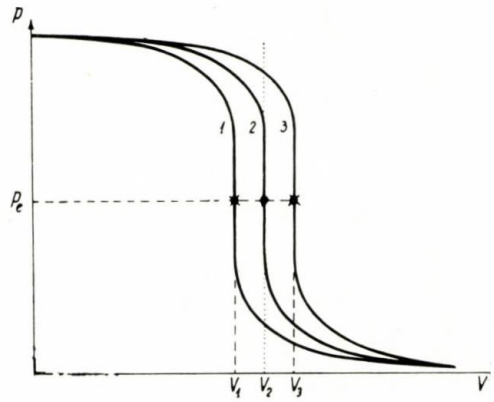


Fig. 2,

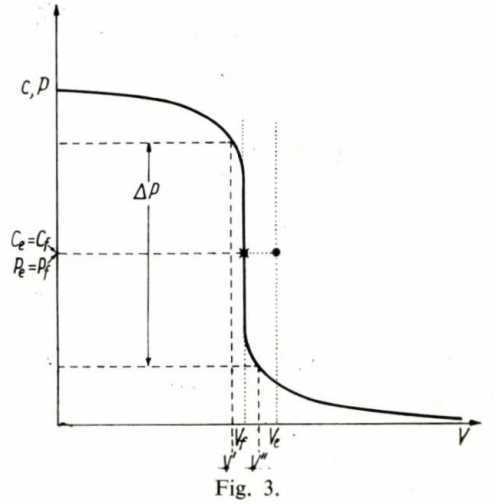


Fig. 3.

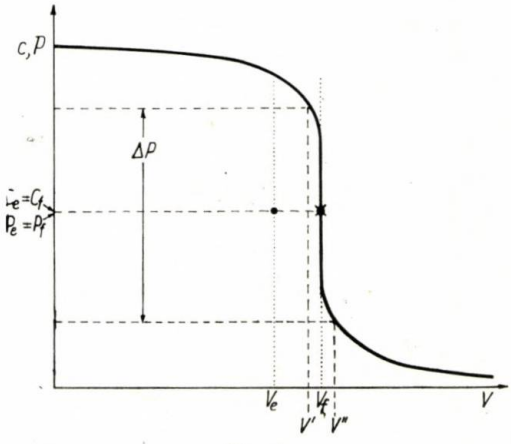


Fig. 4.

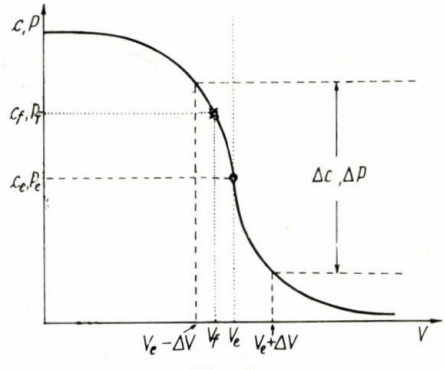


Fig. 5.

Pentru a afla parametrii chimici care decid exactitatea și precizia titrărilor, este necesar să se plece de la studiul unei măsurări oarecare, cu toate că în prezent nici în acest domeniu nu există încă o unanimitate de vederi și nici nu sînt toate lucrurile clarificate.

Exactitatea

Ținînd seamă de uzul comun al noțiunii de exactitate [5], se poate afirma că *o măsurare oarecare este exactă, dacă satisface condiția necesară și suficientă:*

$$|A - \bar{X}| \leqslant |\varepsilon|, \tag{1}$$

unde $\bar{X}$ este valoarea măsurată, cu care se aproximează valoarea adevărată A a unui parametru oarecare, iar ε este eroarea de măsurare admisă. Mărimea $\bar{X}$ are întotdeauna un caracter aleator, iar în unele cazuri concrete și A este o mărime aleatoare.

În ceea ce privește poziția relativă a punctului final al titrării față de punctul de echivalență, se pot considera mai multe cazuri care apar în practică. Un caz important este cel redat în figura 2. În acest caz, poziția punctului final poate indica titrarea a diferite cantități de substanță, cînd fiecare volum măsurat V_1, V_2, V_3 este un volum de echivalență V_e. Curbele de titrare din figura 2 pot reflecta, însă, și acțiunea unei surse de erori sistematice (de exemplu prezența unui ion reactant străin, inerția unui electrod sau a unui indicator, reactivitatea mărită a unui indicator, alegerea greșită a unui indicator etc.). În asemenea cazuri numai unul dintre volumele măsurate poate fi un volum de echivalență, de exemplu: $V_e = V_2$ (fig. 2, curba *2*). În unele dintre aceste cazuri, apar erori sistematice negative, datorită unei subtitrări (fig. 2, curba *1* și fig. 3). Se vede că deși există un salt de proprietate ΔP, limitat de $V' = V_f - \Delta V$ și de $V'' = V_f + \Delta V$ (aici ΔV este volumul de soluție titrantă ce corespunde erorii de titrare maxime admise), punctul final nu aproximează corect punctul de echivalență, chiar dacă $P_f = P_e$ sau $c_f = c_e$, deoarece V_f este mult diferit de V_e. În alte cazuri, apar erori sistematice pozitive, datorită unei supratitrări (fig. 2, curba *3* și fig. 4). Și în acest caz există un salt de proprietate ΔP, dar nici aici punctul final nu aproximează corect punctul de echivalență, deoarece V_f este din nou mult deosebit de V_e. În toate aceste cazuri, titrările nu sînt exacte. Rezultă că o titrare oarecare este exactă dacă și numai dacă este satisfăcută următoarea condiție:

$$|V_e - V_f| \leqslant \Delta V \tag{2}$$

În practică, această condiție se poate realiza prin:

A. Eliminarea surselor de erori sistematice de lucru, datorite aparaturii, personalului de laborator, reactivilor sau componenților probei de analizat, care nu au fost considerați de autorii metodei.

B. Folosirea unei metode de titrare care să dea rezultate exacte.

Ultima condiție se referă la concepția metodelor de analiză, deoarece chiar după înlăturarea surselor sistematice de lucru se mai pot comite erori sistematice de concepție, datorite mai ales alegerii greșite a indicatorului (chimic sau fizic) sau datorite reacției

de titrare. Alegerea indicatorului depinde, în primul rînd, de intervalul său de viraj, definit prin relația:

$$\Delta I = \frac{c'_{sup}}{c'_{inf}} > 1, \tag{3}$$

respectiv de intervalul minim de proprietate pe care îl poate sesiza încă indicatorul fizic în imediata vecinătate a punctului de echivalență, definit prin relația:

$$\Delta P_{min} = \frac{P'_{sup}}{P'_{inf}} > 1, \tag{4}$$

unde C'_{sup} și P'_{sup} reprezintă limitele superioare, iar c'_{inf} și P'_{inf} cele inferioare ale intervalelor respective. În al doilea rînd, alegerea indicatorului depinde de saltul de concentrație definit de relația:

$$(\Delta c)_{K,c,e_{max}} = \frac{c_{sup}}{c_{inf}} > 1, \tag{5}$$

respectiv de saltul de proprietate definit de relația:

$$(\Delta P)_{K,c,e_{max}} = \frac{P_{sup}}{P_{inf}} > 1. \tag{6}$$

Din practică se cunoaște că alegerea indicatorilor se face astfel, încît să fie satisfăcută condiția necesară:

$$c_f \in (\Delta c)_{K,c,e_{max}} \tag{7}$$

respectiv:

$$P_f \in (\Delta P)_{K,c,e_{max}} \tag{8}$$

K fiind constanta globală de echilibru a reacției de titrare. Această condiție nu este suficientă, deoarece, în mod obișnuit, titrările se opresc la prima apariție a unui viraj persistent, fără a se depăși întotdeauna intervalul de viraj al indicatorilor. Pentru satisfacerea condiției (2) este suficient să se îndeplinească negalitățile (fig. 7 și 8):

$$c_{inf} \leqslant c'_{inf} \leqslant c'_{sup} \leqslant c_{sup} \tag{9}$$

respectiv:

$$P_{inf} \leqslant P'_{inf} \leqslant P'_{sup} \leqslant P_{sup} \tag{10}$$

Acestea sînt însă echivalente cu următoarele:

$$a.c_{inf} \leqslant c_f \leqslant b.c_f \leqslant c_{sup} \tag{11}$$

$$a.P_{inf} \leqslant P_f \leqslant b.P_f \leqslant P_{sup}, \tag{12}$$

unde a și b sînt constante care depind de condițiile de lucru. În general, $a < \Delta I$ și $b < \Delta I$, respectiv $a < \Delta P_{min}$ și $b < \Delta P_{min}$. Pentru majoritatea indicatorilor chimici $a = b = 10$, iar c_f este egal cu constanta lor de disociere. În cazul indicatorilor fizici, de obicei $a \neq b$. Cu ajutorul proprietății de tranzitivitate a relațiilor matematice de apartenență și de incluziune se poate demonstra că relațiile (9) și (10) implică și condițiile (7) și (8):

$$c_f \in \Delta I \wedge \Delta I \subset \Delta c \Rightarrow c_f \in \Delta c \tag{13}$$

$$P_f \in \Delta P_{min} \wedge \Delta P_{min} \subset \Delta P \Rightarrow P_f \in \Delta P \tag{14}$$

Ținînd seamă de cele arătate se poate demonstra că un indicator oarecare virează exact dacă și numai dacă este satisfăcută condiția:

$$\Delta I \subset (\Delta c)_{K,c,e_{max}} \tag{15}$$

respectiv:

$$\Delta P_{min} \subset (\Delta P)_{K,c,e_{max}} \tag{16}$$

Această condiție înseamnă că, în practică, se pot folosi numai metode în care $\Delta c \geqslant \Delta I$, respectiv

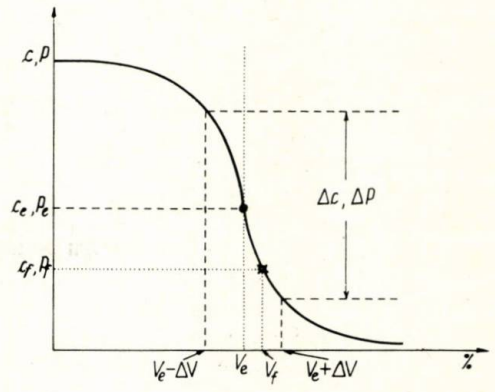


Fig. 6.

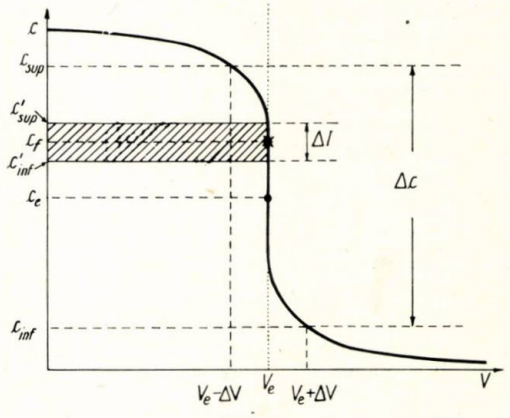


Fig. 7.

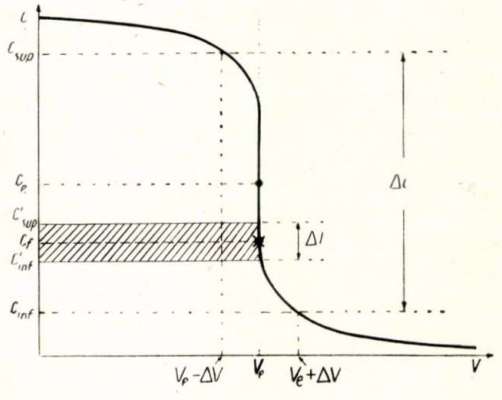


Fig. 8.

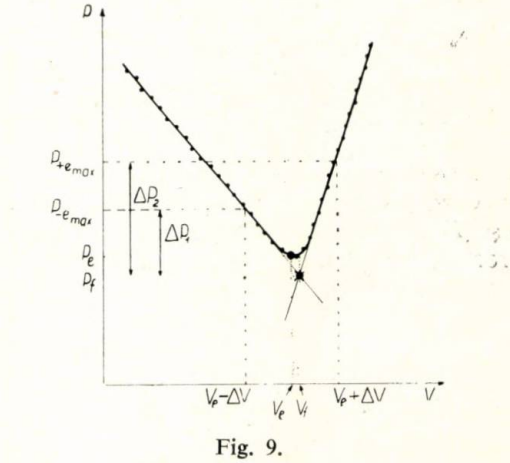


Fig. 9.

$\Delta P \geqslant \Delta P_{min}$, iar titrarea să fie oprită la un punct final a cărei ordonată să aparţină saltului Δc, respectiv ΔP, aşa cum se face obişnuit în titrimetrie.

Alături de folosirea unui indicator care să vireze exact, o metodă titrimetrică trebuie să mai satisfacă încă o condiţie esenţială, care se referă la reacţia pe care se bazează. Dintre numeroasele reacţii cunoscute în titrimetrie se pot folosi numai acelea care se petrec practic total. Se impune, deci, ca o titrare să se bazeze pe reacţii în care concentraţia de echilibru c_x a părţii netransformate a substanţei titrate să fie mai mică decît concentraţia c_ε de substanţă titrată ce corespunde erorii maxime e_{max} admise la titrare (c_ε este în acelaşi timp şi cantitatea de substanţă titrată ce corespunde volumului de reactiv titrant ΔV).

Această condiţie se realizează numai dacă gradul de transformare β al substanţei titrate este mai mare decît $(100 - e_{max})\%$. Gradul de transformare depinde, la rîndul său, de concentraţia iniţială c_0 a substanţei titrate, de stoichiometria de reacţie S şi de constanta globală de echilibru K a reacţiei de titrare şi se poate calcula [4] cu ajutorul ecuaţiei:

$$S.c_0^{\Sigma_D - S_0 - \Sigma_L} \cdot \beta^{\Sigma_D} - K \cdot (1-\beta)^{S_0+\Sigma_L} = 0 \qquad (18)$$

unde:

$$S = \frac{S_D}{S_L \cdot S_0^{\Sigma_D - \Sigma_L}} \qquad (19)$$

şi:

$$K = \frac{\Pi_D}{\Pi_L} \qquad (20)$$

Aici Π_D şi Π_L sînt produsele tuturor constantelor de stabilitate din membrul drept, respectiv din membrul stîng al reacţiei de titrare, ridicate fiecare la puterea factorului stoichiometric propriu, Σ_D şi Σ_L sînt sumele coeficienţilor stoichiometrici din membrul drept, respectiv din membrul stîng, ai partenerilor de reacţie (cu excepţia celui al substanţei titrate). S_D şi S_L sînt produsele coeficienţilor stoichiometrici din membrul drept, respectiv din membrul stîng al reacţiei, ridicat fiecare la puterea sa, iar S_0 este coeficientul stoichiometric al substanţei titrate. Deoarece în reacţiile de titrare se poate admite aproximaţia $\beta \approx 1$, ţinînd seama de relaţia:

$$c_x = (1-\beta) \cdot c_0 \qquad (21)$$

este uşor de demonstrat că o reacţie de titrare oarecare permite să se obţină rezultate exacte dacă şi numai dacă este satisfăcută condiţia:

$$\sqrt[S_0+\Sigma_L]{\frac{S_D \cdot c_0^{\Sigma_L} \cdot \Pi_L}{S_L \cdot S_0^{\Sigma_D - \Sigma_L} \cdot \Pi_D}} \leqslant c_\varepsilon = e_{max} \cdot c_0 \qquad (22)$$

Din cele menţionate rezultă că, pentru îndeplinirea condiţiei (2) trebuie satisfăcute şi condiţiile (15) şi (22), respectiv (16) şi (22). Numai satisfacerea tuturor acestor condiţii permite realizarea unei titrări exacte. În absenţa tuturor erorilor sistematice, condiţia necesară şi suficientă ca o titrare oarecare să fie cea mai exactă, este ca punctul final să coincidă cu punctul de echivalenţă, adică:

$$c_f = c_e \wedge V_f = V_e \qquad (23)$$

respectiv:

$$P_f = P_e \wedge V_f = V_e \qquad (24)$$

Deoarece în absenţa erorilor sistematice:

$$c_f = c_e \vee P_f = P_e \Rightarrow V_f = V_e \qquad (25)$$

măsura exactităţii unei titrări oarecare poate fi dată de rapoartele:

$$\left| \frac{\bar{c}_f}{c_e} \right| \geqslant 1 \qquad (26)$$

respectiv:

$$\left| \frac{\bar{P}_f}{P_e} \right| \geqslant 1 \qquad (27)$$

care prin definiţie sînt supraunitare şi numai la limită, cînd titrarea este cea mai exactă, sînt egale cu unitatea ($\bar{c}_f$ şi $\bar{P}_f$ sînt valori medii).

Precizia

O măsurare oarecare este precisă dacă şi numai dacă sînt satisfăcute inegalităţile:

$$|\bar{X} - X_i| \leqslant \Delta x \wedge g.\ \Delta x < \bar{X}, \qquad (28)$$

unde X_i este valoarea unui parametru, dată de o măsurare individuală, g este o constantă, iar Δx este diferenţa dintre două diviziuni consecutive ale instrumentului de măsură.

Deoarece la măsurarea volumelor $\Delta x = \Delta v$, se poate demonstra că o titrare oarecare este precisă dacă şi numai dacă sînt satisfăcute condiţiile:

$$|\bar{V}_f - V_f| \leqslant \Delta v \wedge g.\ \Delta v < \bar{V}_f, \qquad (29)$$

unde $\bar{V}_f$ este media volumelor finale dintr-un grup de titrări ale aceleiaşi cantităţi de substanţă titrată, iar Δv este volumul de soluţie titrantă ce corespunde diferenţei dintre două diviziuni consecutive ale biuretei. Valoarea constantei g depinde de eroarea maximă admisă şi se ia astfel, încît:

$$\frac{\Delta_v}{\bar{V}_f} \leqslant \Delta V. \qquad (30)$$

Condiţia (29) se poate realiza numai eliminînd toate sursele de imprecizii externe metodelor de analiză (datorite aparaturii, personalului etc.), folosind indicatori care să vireze cu precizie la punctul final, iar reacţiile de titrare să permită obţinerea unor rezultate precise. Ultimele două condiţii se referă din nou la concepţia metodelor titrimetrice. O sursă importantă de imprecizii o constituie funcţionarea greşită a unor indicatori. Pentru înlăturarea sa se impune în primul rînd ca indicatorii să funcţioneze reproductibil, în condiţii de lucru bine precizate. Ţinînd cont de această condiţie, se poate demonstra că un indicator oarecare virează precis, dacă şi numai dacă este satisfăcută inegalitatea:

$$\left| \frac{c_f}{\bar{c}_f} \right| \leqslant \Delta I \qquad (31)$$

respectiv:

$$\left| \frac{P_f}{\bar{P}_f} \right| \leqslant \Delta P_{min}. \qquad (32)$$

De aici rezultă că se impune efectuarea titrărilor în asemenea condiţii chimice şi fizice, în care să se asigure reproductibilitatea virajului (cantitate constantă de indicator, temperatură constantă, aceeaşi constantă dielectrică a mediului de reacţie etc.).

O altă sursă de imprecizii este provocată de nerespectarea relației dintre ΔI și Δc, respectiv dintre ΔP_{min} și ΔP. În practica analitică s-a constatat că, pentru o exactitate dată, titrările sînt cu atît mai precise, cu cît este mai mare Δc sau ΔP față de ΔI sau ΔP_{min}. Deoarece salturile Δc și ΔP depind de K, c și e_{max} se poate demonstra că o reacție de titrare oarecare permite să se obțină rezultate precise, dacă și numai dacă este satisfăcută condiția:

$$\Delta I < (\Delta c)_{K,c,e_{max}} \tag{33}$$

respectiv:

$$\Delta P_{min} < (\Delta P)_{K,c,e_{max}} \tag{34}$$

Din aceste condiții decurg două concluzii de ordin practic: pentru o reacție de titrare dată trebuie ales un indicator care să satisfacă relațiile (33) și (34), iar pentru folosirea unui indicator anumit, se va căuta o reacție de titrare care să satisfacă inegalitățile respective.

Pentru cazul în care sursele de imprecizii externe sînt înlăturate, măsura preciziei unei titrări oarecare poate fi dată de rapoartele:

$$\frac{(\Delta c)_{K,c,e_{max}}}{\Delta I} \geqslant 1 \tag{35}$$

respectiv:

$$\frac{(\Delta P)_{K,c,e_{max}}}{\Delta P_{min}} \geqslant 1 \tag{36}$$

care prin definiție sînt supraunitare și numai la limită cînd titrarea este cea mai puțin precisă sînt egale cu unitatea.

Corectitudinea

Sintetizînd cele menționate, se pot demonstra următoarele:

1. O măsurare oarecare este corectă dacă și numai dacă măsurarea este exactă și precisă, adică se realizează simultan condițiile necesare și suficiente (1) și (28).

2. O titrare oarecare este corectă dacă și numai dacă titrarea este exactă și precisă, deci dacă se realizează simultan condițiile necesare și suficiente (2) și (29). Pentru ca o titrare să fie corectă trebuie să se folosească un indicator cu funcționare corectă și să se bazeze pe o reacție de titrare care permite obținerea unor rezultate corecte. Se impun, deci, două condiții prealabile:

a. Un indicator oarecare funcționează corect la punctul final al titrării dacă și numai dacă virajul său este exact și precis, adică dacă se realizează simultan condițiile necesare și suficiente (15) și (31), respectiv (16) și (32).

b. O reacție de titrare oarecare permite să se obțină rezultate corecte dacă și numai dacă aceste rezultate sînt exacte și precise, deci dacă sînt satisfăcute simultan condițiile necesare și suficiente (22) și (33), respectiv (22) și (34).

Afirmația de la punctul al doilea este echivalentă cu următoarea: o titrare dă rezultate corecte, dacă și numai dacă se elimină toate sursele de erorile sistematice de lucru (externe metodei) și toate erorile sistematice de concepție. Erorile sistematice de concepție se elimină prin alegerea unei reacții de titrare care dă rezultate corecte și a unui indicator cu funcționare corectă.

Concluzii

Din considerațiile prezentate reiese clar că parametrul cel mai important al unei titrări este exactitatea, urmată imediat de precizie. Această ordine de prioritate este justificată de faptul că nu are sens să se pretindă unei măsurări, deci nici unei titrări, să fie precise, dacă nu s-a asigurat mai întîi exactitatea acesteia. Oricît de precisă ar fi o măsurare, în practică nu are nici o valoare, dacă nu este exactă, deci dacă nu coincide cu valoarea reală (în limita erorilor admise). Cînd toate condițiile arătate sînt satisfăcute, se poate demonstra că între măsura exactității și măsura preciziei unei titrări există relația:

$$\left| \frac{\bar{c}_f}{c_e} \right| \leqslant \frac{(\Delta c)_{K,c,e_{max}}}{\Delta I} \tag{37}$$

respectiv:

$$\left| \frac{\bar{P}_f}{P_e} \right| \leqslant \frac{(\Delta P)_{K,c,e_{max}}}{\Delta P_{min}} . \tag{38}$$

Relațiile (37) și (38) sînt în fond o măsură a corectitudinii unei titrări oarecare, deci a calității metodei titrimetrice respective.

Studiind relațiile (37) și (38), se observă o similitudine între acestea și relația regulatorului proporțional aplicată la reglarea automată [6], fapt care permite să se aleagă convenabil valoarea $\bar{c}_f$ sau $\bar{P}_f$ la care să se oprească o titrare automată oarecare, astfel încît să se respecte condițiile de corectitudine ale titrării automate respective.

Observația I. În cazul curbelor de titrare liniare (cu punct de intersecție), valoare ΔP se va calcula după următorul procedeu: se descompune saltul ΔP în două porțiuni, una înainte de punctul final, definită de:

$$\Delta P_1 = \left| P_{-e_{max}} - P_f \right| , \tag{39}$$

iar alta după punctul final, definită de:

$$\Delta P_2 = \left| P_{+e_{max}} - P_f \right| \tag{40}$$

În acest caz, saltul total va fi (fig. 9):

$$\Delta P = \Delta P_1 + \Delta P_2 \tag{41}$$

$P_{-e_{max}}$ și $P_{+e_{max}}$ reprezentînd valorile proprietății urmărite, corespunzătoare erorii maxime admise la titrare.

Observația II. În cazul în care valorile proprietății P depind logaritmic de concentrația substanțelor, în toate formulele arătate se va scrie $10^{\Delta P_{min}}$, $10^{\Delta P}$, 10^{P_e}, 10^{P_f}, ... în loc de ΔP_{min}, ΔP, P_e, P_f, c_e, c_f etc. De exemplu, pentru o proprietate care depinde logaritmic de concentrație (potențial, extincție etc.), egalitatea (38) devine:

$$\left| \frac{10^{\bar{P}_f}}{10^{\bar{P}_e}} \right| \leqslant \frac{10^{(\Delta P)_{K,c,e_{max}}}}{10^{\Delta P_{min}}} . \tag{42}$$

Este evident că, în funcție de cazul concret dat, în loc de cifra 10 se poate lua și o altă bază de logaritmi (e, 2 etc.), dar în acest caz valorile P, ΔP, c_e, c_f etc. trebuie exprimate în mod corespunzător.

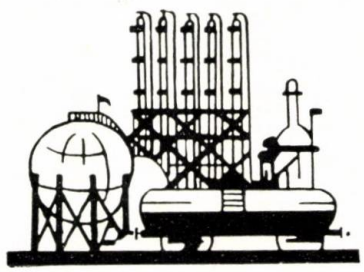
Observația III. Este natural că în unele cazuri concrete poate avea loc și egalitatea: $c = P$.

Bibliografie

1. Beers, Y. Introduction to the Theory of Error, Addison-Wesley Publishing Company, Inc. Reading, Second Ed., 1962, p. 4.
2. * * * I.U.P.A.C., Commission on Nomenclature, Recommended Nomenclature of Titrimetric Analysis. În: Inf. Bul., **26**, aug. 1966, p. 43.
3. Crișan, I. Al. În: Rev. Roumaine Chim., **13**, 1968, p. 455.
4. Crișan, I. Al. În: Rev. Roumaine Chim., **12**, 1967, p. 819.
5. * * * STAS 6050–59.
6. Wittmers, H. Introducere în tehnica reglării (traducere din l. germană), Ed. tehnică, București 1964, p. 127.

RECENZII

MORAND, G. şi HLADIK, J.: **Electrochimie des sels fonds (Electrochimia sărurilor topite).** Masson et Cie, Paris, 1969.
MORAND, G.: **Propriétés de transport (Proprietăţi de transport)** vol. I. 200 p, 40 fig., 13 tabele, format 165 × 250 mm. cop. HLADIK J. **Thermo dynamique et cinétique aux élecrodes (Termodinamica şi cinetica la électrozi),** vol. II. 178 p., 81 fig., 20 tabele, format 165×250 mm.
În colecţia monografiilor de chimie, publicată sub direcţia profesorului G. Pannetier a apărut recent o lucrare în două volume despre electrochimia sărurilor topite. Datorită aplicaţiilor la care poate duce atît în cercetarea fundamentală, cît şi în cercetarea aplicativă, studiul sărurilor topite ocupă astăzi un loc important în domeniul electrochimiei, reprezentînd totodată un cîmp de investigaţii moderne.
Lucrarea autorilor G. Morand şi J. Hladik despre electrochimia sărurilor topite cuprinde o imagine de ansamblu a cercetărilor efectuate atît sub aspectul lor teoretic, cît şi sub aspectul lor experimental, din acest domeniu.
Astfel, primul volum al lucrării semnat de G. Morand cuprinde trei mari capitole referitoare la proprietăţile de transport. Primul capitol se referă la bazele experimentale ale teoriei sărurilor topite. Sînt prezentate particularităţile mediului lichid topit, în care toate particulele sînt ionizate în mod obişnuit, se dă definiţia forţelor de interacţiune la scurtă distanţă, se atrage atenţia asupra importanţei fenomenelor de polarizaţie electrică a rolului simetriei particulelor şi altele. De asemenea, se fac menţionări cu referire la structura microscopică a sărurilor solide, structura învelişurilor electronice, structura microscopică a sărurilor topite aproape de topire, metodele experimentale de studiu al structurii sărurilor topite etc.
Cel de-al doilea capitol se referă la bazele termodinamice şi statistice ale electrochimiei fenomenelor ireversibile în săruri topite, abordîndu-se probleme, ca: originea statistică a ireversibilităţii, paradoxul ireversibilităţii microscopice, rolul termodinamicii fenomenelor ireversibile, bazele termodinamicii fenomenelor ireversibile entropice, relaţiile lui Ousager etc.
Al treilea capitol este centrat asupra proprietăţilor de transport, respectiv se ocupă cu examinarea diferitelor formalisme susceptibile să descrie proprietăţile de transport. El permite obţinerea unor informaţii asupra structurii sărurilor topite în echilibru şi datorită termodinamicii proceselor ireversibile asupra naturii mecanismelor care produc mişcările ionilor. Deosebit accent se pune pe studiul posibilităţilor de măsurarea a conductibilităţii electrice şi a numerelor de transport ale sărurilor ca atare sau în amestec.
Al doilea volum al lucrării, semnat de J. Hladik, cuprinde două părţi referitoare la termodinamica şi cinetica la electrozi. În prima parte autorul analizează diferitele mecanisme de echilibru şi de cinetică şi le leagă de teoriile termodinamice. În afară de aspectul teoretic, toate capitolele cuprind importante indicaţii asupra tehnologiei şi aparaturii. Numeroase probleme experimentale sînt prezentate în condiţiile de agresivitate ale mediilor studiate şi de temperatură ridicată. Rezultate experimentale cuprinse în tabele sînt auxiliari preţioşi de documentare.
Deşi autorul tratează în general domeniile clasice ale electrochimiei sărurilor topite pe cît posibil în lumina lucrărilor recente, el s-a străduit să prezinte şi unele aspecte mai puţin studiate, ca, de exemplu: pilele termoelectrice, pilele mixte şi potenţialele de membrană în mediu topit.
Partea de lucrare referitoare la cinetică cuprinde o clasificare a lucrărilor de electroanaliză aplicate cineticii electrochimice în mediu topit, respectiv tratează diferite probleme cu privire la aplicaţiile tehnicilor polarografice, cronoamperimetrice şi cromopotenţiometrice la sărurile topite, domeniu foarte modern, ţinînd seama că primele lucrări datează de cel mult două decenii. Un capitol cu aspect cu totul modern este şi cel consacrat extinderii electrochimiei analitice la electrozi solizi, domeniu de electroanaliză al cărui fondator este chiar J. Hladik.
Trebuie remarcată bibliografia dată pentru fiecare temă, deosebit de îngrijită, mai ales în cazul celui de-al doilea volum al lucrării.
Ţinînd seama de actualitatea temelor tratate „Electrochimia sărurilor topite" reprezintă un valoros ghid de documentare pentru cercetătorii care se ocupă cu problema de chimie fizică din acest domeniu.



METODĂ RAPIDĂ DE DETERMINARE A BIOXIDULUI DE SULF ÎN ATMOSFERĂ

Zorița Alistar și Gh. Ursu

În industrie, bioxidul de sulf este prezent în desfășurarea multor procese tehnologice, avînd, de asemenea, și foarte multe utilizări. Larga sa răspîndire, îl pune în contact cu un mare număr de oameni. Acțiunea bioxidului de sulf asupra organismului uman este imediată, fiind un iritant al căilor respiratorii superioare, iar în cazul unei acțiuni mai intense și al celor inferioare.

Intoxicația acută poate surveni în mod accidental, moartea avînd loc în cazuri rare, datorită mai mult complicațiilor pulmonare.

Intoxicația subacută cea mai des întîlnită, se manifestă prin iritația gîtului și a nasului, lăcrimarea ochilor, tuse violentă și senzație de sufocare. Intoxicația cronică este urmarea unei anumite obișnuințe a organismului față de bioxidul de sulf, rezultînd deseori bronșite cronice, conjunctivite și iritații ale stomacului (gastrite).

În țara noastră, concentrația maximă admisă în atmosferă, a fost stabilită la 10 mg SO_2/m^3 aer.

Alte țări au următoarele valori: U.R.S.S. 10; Anglia 26; S.U.A. 13 mg SO_2/m^3 aer.

Metoda rapidă de determinare a bioxidului de sulf s-a concretizat, în cazul de față, printr-un tub detector, al cărui principiu a mai fost descris cu altă ocazie.

Realizarea tubului detector pentru bioxid de sulf este legată de o reacție de culoare, care să fie specifică acestuia. Reacțiile de culoare ale SO_2, respectiv ale ionului SO_3^{2-}, sînt destul de numeroase, remarcîndu-se reacțiile în care SO_2 are rol reducător.

O grupă importantă este aceea care cuprinde reacțiile SO_2 cu iod-iodura de potasiu, iodatul sau periodatul de potasiu în prezența amidonului. Reacțiile au loc în soluție, pe hîrtie sau pe silicagel.

Metoda lui Pearce și Schreuk [1] ia în considerare timpul necesar decolorării unei soluții albastre de iod — iodură de potasiu — amidon — iodură mercurică în prezența SO_2. Metoda se poate aplica numai în absența altor reducători și la o concentrație de minimum 5 mg SO_2/m^3 aer.

Ishizaka [2] recomandă o reacție în picătură pe hîrtie amidonată, care conține iodat de potasiu și care se colorează în albastru. Reacția este satisfăcătoare între 10 și 100 mg SO_2/m^3 aer.

Pe aceste reacții în care bioxidul de sulf are rol reducător se bazează și cîteva tuburi detectoare.

Astfel, un brevet german [3] folosește la impregnarea silicagelului, o soluție de iodură de potasiu-amidon și cantități mici de oxidant — acid azotic. Culoarea albastră a silicagelului se decolorează la trecerea prin tub a SO_2.

Un brevet sovietic [4] impregnează silicagelul cu soluție de iodat de potasiu și amidon, la care se adaugă și clorură de zinc pentru menținerea reactivității tubului timp mai îndelungat. Silicagelul are inițial o culoare albă, care în prezența SO_2 virează în albastru.

O altă grupă de metode [5, 6] utilizează reacțiile care au loc între SO_2 și o serie de oxidanți puternici, ca: $KMnO_4$, CrO_3, K_2CrO_7 sau K_2CrO_4. În cazul sărurilor de crom culoarea inițială galbenă sau portocalie virează la verde-albastru, iar în cazul permanganatului se produce o declorare; aceste reacții sînt sensibile numai la concentrații mari de SO_2, prezența hidrogenului împiedicînd determinarea.

Un autor american P. Connaughey [7] folosește o soluție de iod și tetrametildiaminodifenilmetan (baza lui Arnold) care, impregnată pe silicagel, îl colorează în albastru. În prezența SO_2 se produce o decolorare a silicagelului; se pot pune în evidență cantități de 0,5 mg SO_2/m^3 aer.

O reacție sensibilă pentru ionul SO_3^{2-} este recomandată de Feigl [8].

Oxidarea hidroxidului verde nichelos duce la formarea hidroxidului negru nichelic. Reacția poate avea loc pe hîrtia de filtru. Prezența sulfurilor alcaline împiedică determinarea. Se poate identifica pînă la 0,4 γ SO_2 la o diluție de 1:125 000.

La determinarea reducătorilor se utilizează compuși heteropolari, ca, de exemplu, vanadatul de amoniu [9]. Se presupune că această reacție este condiționată de acțiunea SO_2 asupra heteropoliacidului silicovanadic, format prin tratarea silicagelului cu soluție de vanadat de amoniu. Prin aspirația lentă a probei cu SO_2, culoarea galbenă a silicagelului trece în verde, apoi în albastru. Se pot determina, cu o precizie suficientă, cantități între 15 și 2 500 mg SO_2/m^3 aer, prin schimbarea culorii silicagelului în funcție de concentrația SO_2.

O serie de reactivi folosiți la determinarea SO_2 în soluție, ca: fuxin-formaldehidă, nitroprusiatul de Na, *p*-fenilendiamina-formaldehidă etc., nu se pot transpune pe silicagel, metodele de determinare fiind laborioase și ca atare neindicate în acest caz.

Încercările preliminare au avut drept scop verificarea sensibilității reactivilor descriși în literatura de specialitate în condițiile în care urmau să fie folosiți. S-au obținut rezultate satisfăcătoare cu următorii reactivi:

1. Iod-iodură de potasiu amidon-iodură mercurică.
2. Iodat de potasiu-amidon-clorură de zinc.
3. Tetrametildiaminodifenilmetan-iod.

La primul reactiv, elementul activ este iodul, care, în prezența acidului sulfuros și a sulfiților, respectiv SO_2, acționează ca un oxidant blînd, astfel:

$$SO_3^{2-} + J_2 + H_2O \rightarrow SO_6^{2-} + 2HJ.$$

Silicagelul are inițial culoarea albastră, datorită amidonului care, în prezența iodului elementar și a KJ, formează un compus de formă $[(C_6H_{10}O_5)_4J_4]_4KJ$, de culoare albastră. La trecerea SO_2 prin tubul detector, conform reacției arătate, iodul elementar se reduce la acid iodhidric, sulfitul se oxidează la sulfat, rezultînd decolorarea silicagelului. Iodura mercurică are rol de stabilizator al amidonului.

Iodatul de potasiu din cel de-al doilea reactiv este un oxidant puternic, conform ecuației:

$$JO_3^- + 6H^+ + 5_e^- = 1/2\, J_2 + 3H_2O.$$

La trecerea SO_2 prin tub, iodatul de potasiu este redus la iod elementar, iar ionul SO_3^{2-} oxidat la SO_4^{2-}. Ca urmare, culoarea albă inițială a silicagelului virează în albastru, deoarece amidonul, în prezența J_2, formează complexul de culoare albastră, menționat. Clorura de zinc stabilizează reactivul timp îndelungat.

Tetrametildiaminodifenilmetanul (baza lui Arnold), sub acțiunea oxidanților, formează produse de oxidare albastru-intens. În cazul de față, prezența iodului, un oxidant prin excelență, conferă silicagelului culoarea albastră; la trecerea SO_2, iodul se reduce, iar culoarea albastră virează în alb.

Încercările următoare s-au făcut la limita concentrației maxime admise — 10 mg SO_2/m^3 aer.

Reactivii s-au comportat după cum urmează:

— iod—iodură de potasiu amidon, iodură mercurică a reacționat satisfăcător;

— iodat de potasiu — amidon — clorură de zinc a reacționat slab;

— tetrametildiaminodifenilmetanul — iod a reacționat satisfăcător, dar prezintă dezavantajul că la concentrații mici de SO_2 reacția nu este instantanee și necesită cel puțin 1/2 oră pentru a putea observa virajul culorii.

În continuare, încercările s-au efectuat cu primul reactiv.

În literatură, metoda care folosește reactivul iod—iodură de potasiu — amidon — iodură mercurică este recomandată în soluție [1]. Transpunerea ei pe silicagel a necesitat un studiu al factorilor care influențează desfășurarea reacției în aceste condiții. Acești factori sînt: concentrația și cantitatea de soluție reactivă care se impregnează pe silicagel, granulația silicagelului, gradul și timpul de calcinare a silicagelului, viteza de aspirare a probei, cantitatea de probă aspirată.

Cercetările efectuate ulterior au avut drept scop stabilirea valorilor optime ale acestor factori. Astfel, pentru stabilirea concentrației soluției reactive s-au variat concentrațiile soluțiilor componente, după cum urmează: soluția de KJ între 5 și 15% și soluția de iod între 0,01 și 0,001 N.

Rezultatele obținute au arătat că, practic, concentrația KJ nu are nici o influență asupra reacției, în schimb o concentrație relativ mare a soluției de iod influențează negativ desfășurarea reacției. Cele mai bune rezultate s-au obținut în cazul soluțiilor de iod 0,0025 N și, în special, 0,001 N.

Cantitatea de soluție reactivă depinde de capacitatea de adsorbție a silicagelului, care, la rîndul ei, este dependentă de timpul și de temperatura de calcinare a acestuia. În general, trebuie să se țină seama ca, în final, silicagelul impregnat să nu prezinte granule aglomerate. La un silicagel calcinat la 800°C timp de o oră sînt suficienți 8—9 ml soluție reactivă.

Durata de contact a substanțelor care iau parte la reacție într-un tub detector influențează direct desăvîrșirea reacției și este în funcție de viteza de aspirare a probei sau, mai corect spus, de debitul volumetric, exprimat în l/min, [11]. La tuburile detectoare, care au la bază reacții stoichiometrice între substanța toxică ce urmează a fi determinată și reactivii specifici acesteia, durata de contact necesară realizării reacției este relativ mică.

Tubul detector pentru bioxid de sulf face parte din această categorie (reacții stoichiometrice), desăvîrșirea reacției și, respectiv, reprezentarea ei pe tubul detector prin colorația care apare fiind puțin dependentă de debitul volumetric. Practic, debitul volumetric la tuburile detectoare variază între 0,5 și 21/min valori care se încadrează în limitele admise ale acestuia. Pentru tubul detector de bioxid de sulf debitul volumetric s-a stabilit la 1 l/min.

Încercările următoare au avut drept scop stabilirea valorilor altor factori care influențează direct obținerea unui viraj net al culorii rezultate din reacție, și anume: temperatura și timpul de calcinare a silicagelului, granulația silicagelului și cantitatea de probă aspirată. Concluziile care s-au impus după efectuarea acestor încercări, sînt următoarele:

— cu cît temperatura de calcinare și timpul de calcinare au fost mai mari, virajul culorii s-a observat din ce în ce mai greu;

— delimitarea colorației stratului de silicagel care a reacționat este mai corespunzătoare, cu cît granulația silicagelului este mai mică;

— cantitatea de probă aspirată, satisfăcătoare în raport cu lungimea colorației obținute, avînd în vedere că trebuie pusă în evidență și concentrația de 5 mg SO_2/m^3 aer (jumătatea concentrației maxime admise), este de 1 l.

În final s-au stabilit următoarele valori și caracteristici pentru silicagel, soluția de impregnare și condițiile de luare a probei:

— silicagel	temperatura de calcinare = 800 timp de calcinare o oră granulație min = 0,8—0,5 mm
— soluția de impregnare	5 ml KJ 5% 4 ml amidon — HgJ_2 2,5 ml apă 4 ml iod 0,001 N
— volum probă aspirată	1 l
— debit volumetric	1 l/min

La 10 g silicagel sînt necesari 8—9 ml soluție de impregnare.

În aceste condiții s-a procedat la etalonarea tubului detector pentru SO_2, la următoarele concentrații: 5; 10; 25; 50 și 100 mg SO_2/m^3 aer (10 mg SO_2/m^3 aer fiind concentrația maximă admisă).

Rezultatele etalonărilor sînt cuprinse în tabela 1.

Tabela 1

Concentrația camerei, mg/SO_2/m^3	Lungimea colorației, mm	Media rezultatelor, mm	Observații
5	2—3 3—4 2—3	3	viraj slab
10	7—8 8—9 7—8	8	viraj net
25	12—16 12—15 12—14	14	viraj net
50	24—28 25—26 24—28	26	viraj net
110	30—37 35—37 33—37	35	viraj slab

Colorația obținută în urma virajului este stabilă în timp.

S-a constatat însă că tuburile detectoare pot fi folosite numai circa o lună de la prepararea lor, după care sensibilitatea și precizia lor încep să descrească treptat. Acest fenomen este cauzat de prezența amidonului în soluția de impregnare, care nu este stabil în timp.

Din literatură a rezultat că este posibilă înlocuirea amidonului cu α-naftoflavonă, care, în prezența iodului, dă un compus de absorbție colorat în albastru și a cărui reacție este mai sensibilă decît a amidonului.

Această indicație nu a putut fi verificată în condițiile tubului detector pentru SO_2 din lipsa reactivului respectiv.

Pentru etalonare s-a folosit bioxid de sulf gazos, obținut din reacția sulfitului de sodiu cu acid sulfuric. Gazul rezultat a fost colectat într-o pipetă de gaze gradată, umplută cu o soluție saturată de clorură de sodiu.

Volumul corespunzător de SO_2 necesar etalonării s-a calculat astfel:

1 ppm (1 cm^3/m^3) SO_2 = 0,00262 mg/l = 262 mg/m^3.

Astfel că pentru:

5 mg SO_2/m^3 aer corespund 1 908 ppm sau 1 908 cm^3/m^3;

10 mg SO_2/m^3 aer corespund 3,816 ppm sau 3,816 cm^3/m^3 etc.

Deci, pentru obținerea concentrației maxime admise, adică 10 mg SO_2/m^3, aer sînt necesari teoretic 3,8 ml SO_2 gazos. Acest volum adus la condiții normale s-a introdus într-o cameră de gaze, al cărei volum este de 1 m^3, omogenizîndu-se apoi conținutul camerei cu un ventilator.

Verificarea concentrației de bioxid de sulf din camera de gaze s-a făcut colorimetric, prin metoda fuxin-formaldehidă, proba aspirîndu-se în soluția de tetracloromercurat de sodiu.

Tuburile detectoare pentru SO_2 au fost experimentate la Combinatul chimic—Victoria, în cadrul secției 4 (acid sulfuric). Probele s-au făcut în paralel cu determinările laboratorului toxicologic al combinatului, obținîndu-se rezultatele din tabela 2.

Rezultă că, la concentrații diferite, tubul detector de SO_2 este suficient de precis.

Tabela 2

Punct de recoltare	Tub detector, SO_2	Probă laborator toxicologie
Colectoare	100 mg/m^3	105 mg/m^3
La ușa secției	sub 5 mg/m^3	4,25 mg/m^3
Instalația de sulfit	40 mg/m^3	45 mg/m^3
Acumulatoare	5 mg/m^3	5,25 mg/m^3

Concluzii

Avantaje:

— Metoda de determinare rapidă a bioxidului de sulf — tubul detector — este o metodă simplă, suficient de precisă şi uşor de efectuat de către un personal fără o instruire specială.

— Metoda are o sensibilitate mare, poate pune în evidenţă concentraţii începînd de la 5 mg SO_2/m^3 aer.

— Prin simplitatea lui, tubul detector pentru bioxid de sulf poate fi realizat de orice laborator toxicologic de întreprindere, reactivii utilizaţi fiind dintre cei mai uzuali.

— O determinare durează circa 1 min şi necesită 1 l probă aer viciat.

Dezavantaje:

— Reacţia din tubul detector pentru SO_2 poate fi interferată şi de alţi reducători puternici. În procesele chimice, care sînt însoţite de degajări de SO_2, reducătorul care poate fi mai des întîlnit este hidrogenul sulfurat, care interferează numai în concentraţii mari.

Utilizarea unui strat precurăţitor, care are rolul de a reţine hidrogenul sulfurat, nu este indicată, deoarece s-au constatat erori în aprecierea concentraţiei bioxidului de sulf, cauzate de reţinerea acestuia.

— Tuburile preparate pot fi utilizate circa o lună, după care sensibilitatea şi precizia lor descresc.

Bibliografie

1 Pearce, S. J. şi Schrenk, H. H. Determination of SO_2 in air by means of the midget impinger. În: C.A., **42**, 1948, p. 5 376 g.
2. Ishizaka, O. şi colab. Air sanitation. VIII. Assay of SO_2 and H_2S in air by the spot reaction. În: C.A., **52**, 1958, p. 4 076 c.
3. Hauch, H. H. şi Heidrich, H. Quantitative determination of SO_2 in air. Brevet Auergeselschaft Akt.—Ges. Ger. 1021186, dec. 1957, (Cl. 42 1.).
4. Senkevici, O. V. şi Klasovskaia, N. A. Indicator for the determination of SO_2 Brevet U.R.S.S. 161966, apr. 1964.
5. Kitagawa, T. şi Kobayaski, Y. Gas analyis by means of detector tubes. XI. Rapid method for the determination of SO_2. În: C.A., **49**, 1954, p. 1 480 g.
6. Ioanid, N. şi colab. O metodă simplă şi rapidă pentru dozarea SO_2 din atmosfera întreprinderilor industriale. În: Farmacia, **9**, 1961, p. 223—224.
7. Mc. Connaughey, P. W. Detection of SO_2. În: C.A., **52**, 1958, p. 19 726 b.
8. Feigl, F. Spot tests in inorganic analysis. Academic Press Inc. Publishers New York, 1958, p. 311—324.
9. Bottiglia, T. şi Siniramld, I. Rassegna di metodi per la determinazione della SO_2 come inquinarete dell atmosfere. În: Riv. Combustibili **11**, 1957, p. 195—208.
10. Peregud, E. A. şi colab. Metode rapide de determinare a substanţelor nocive din aer. Traducerea din lb. rusă. Ed. tehnică, Bucureşti, 1965, p. 66—74.
11. Grosskopf, K. Încercare de descriere a reacţiilor pe tubuşoare În: Chem. Ztg., chemische Apparatur, **87**, 1963, nr. 8, p. 270—275.

SCURTE COMUNICĂRI

M. Oncescu, I. Petrariu şi M. Tănăsescu:

Nivelmetru diferenţial pentru recipiente de înaltă presiune

Una dintre multele aplicaţii ale radioizotopilor în tehnica industrială o constituie măsurarea nivelului lichidelor în diferite recipiente, a căror varietate implică adaptarea de metode şi soluţii diferite. Astfel o situaţie deosebită a apărut la Combinatul chimic—Făgăraş la măsurarea şi reglarea automată a nivelului în turnurile de spălare cu leşie cuproamoniacală.

Aceste recipiente au următoarele caracteristici:

— Se prezintă sub forma unor coloane cilindrice închise cu diametru mic şi înălţimea de 12 m.

— Presiunea din interior este ridicată motiv pentru care pereţii de oţel au o grosime de 90 mm.

— Datorită presiunii ridicate şi a variaţiilor de temperatură, metoda clasică de măsurare cu sticle de nivel este periculoasă, deoarece acestea se pot sparge, producînd accidente, motiv pentru care s-a pus problema determinării nivelului cu ajutorul izotopilor radioactivi.

— Întrucît lichidul din recipient se formează din picăturile ce cad în coloană de la partea superioară, sub formă de „ploaie" nu se poate aplica metoda „totul sau nimic„ de măsurare a nivelului sau altă metodă bazată pe atenuarea radiaţiilor prin lichid, deoarece diferenţa dintre atenuarea prin lichid şi ploaia" de picături este mică.

Metoda aplicată

Ţinînd seama de condiţiile specifice de lucru enumerate, s-a ajuns la concluzia că singura metodă utilizînd izotopi radioactivi, cu care se poate obţine o viteză de numărare la detectoare avînd o sensibilitate mare la variaţiile de nivel, este utilizarea unei geometrii variabile sursă-detectoare; este evident că metoda de măsurare cea mai potrivită este aceea utilizînd un plutitor „marcat cu un izotop radioactiv", care se deplasează într-un ghidaj dispus vertical în interiorul recipientului. Determinarea nivelului se face prin măsurarea vitezei de numărare corespunzătoare radiaţiei detectate în exterior, care depinde de poziţia plutitorului cu sursa radioactivă faţă de contoare. Plutitorul a fost confecţionat sub forma unei bile din polietilenă în interiorul căreia s-a introdus o sursă ac de cobalt-60 cu activitatea de 3 mCi. Ghidajul în care se deplasează plutitorul este o ţeavă metalică, avînd diametrul interior de 40 mm şi lungimea aproximativ egală cu domeniul necesar a fi măsurat, montată lipit de peretele coloanei.

Descrierea instalaţiei

Fiind vorba de măsurarea şi reglarea automată a nivelului, este necesar să existe o liniaritate şi o sensibilitate cît mai bune ale răspunsului instalaţiei, în funcţie de variaţiile de nivel. Din acest motiv s-a utilizat un montaj diferenţial, format din două contoare Geiger — Müller, un bloc electronic şi un potenţiometru electronic automat cu ieşire pneumatică pentru elementul de execuţie. Contoarele sînt aşezate pe verticală în interiorul recipientului, în vecinătatea domeniului de măsurat, axul lor fiind orizontal, iar distanţa între ele mai mare ca acest domeniu. Geometria descrisă este reprezentată în figura 1.

Sursa radioactivă este montată în plutitorul 3, ghidat de tubul 2 în recipientul 1, al cărui perete de oţel are grosimea *g*.

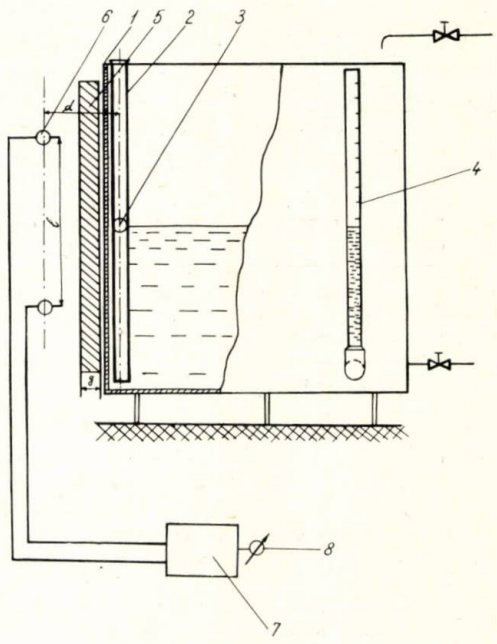


Fig. 1. Instalaţia experimentală de măsurare a nivelului:

1 — recipient din tablă de oţel cu grosimea peretelui de 2 mm; *2* — tub de sticlă pentru ghidarea plutitorului portsursă; *3* — plutitor port sursă din polietilenă; *4* — tub de comunicaţie din sticlă, gradat; *5* — material de atenuare cu grosimea *g* (perete); *6* — contoare de radiaţii G — 19 — H; *7* — bloc electronic; *8* — instrument de măsură.

Contoarele sînt montate în exteriorul recipientului la distanţa d faţă de axul vertical de deplasare a sursei.

Pe cale teoretică şi experimentală s-au determinat relaţiile de optim între l, d şi domeniul de măsurat Δh, pentru care liniaritatea şi sensibilitatea sînt maxime, obţinîndu-se poziţia contoarelor şi a axului de deplasare al sursei pentru un anumit domeniu de măsurare. Tot în funcţie de aceşti parametri, grosimea peretelui recipientului şi unii parametri acestei relaţii, pentru o anumită viteză maximă de variaţie a nivelului în recipient şi o anumită eroare relativă impusă se poate calcula constanta de timp maximă admisibilă cu care se poate determina eroarea relativă minimă, datorită fluctuaţiei statistice din curbele reprezentate în figura 2. Cumulînd această eroare cu eroarea de fidelitate a aparatului şi eroarea de etalonare, se obţine eroarea relativă globală care trebuie să fie mai mică sau cel mult egală cu eroarea relativă impusă.

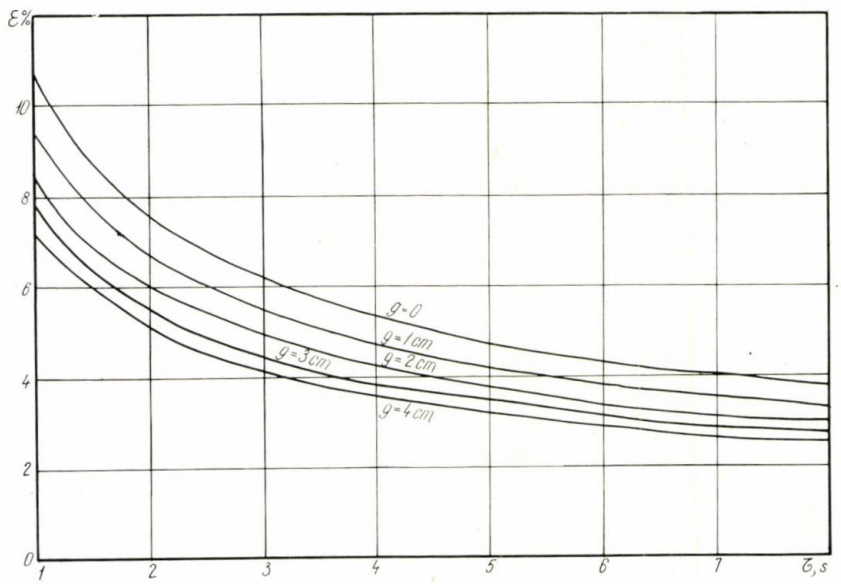


Fig. 2. Reprezentarea grafică a variaţiei erorii relative datorită fluctuaţiei statistice cu constanta de timp de integrare la o grosime g de perete constantă:
$1 - g = 0$ cm; $2 - g = 1$ cm; $3 - g = 2$ cm; $4 - g = 3$ cm.

radiometrici impuşi de buna funcţionare a instalaţiei s-a obţinut relaţia pentru determinarea activităţii sursei. Din considerente statistice, s-a determinat variaţia erorii relative datorită fluctuaţiilor statistice, în funcţie de constanta de timp a instalaţiei, avînd ca parametru grosimea peretelui recipientului. În figura 2 sînt reprezentate grafic aceste curbe.

În cazul cînd această condiţie nu este îndeplinită, metoda nu se poate aplica.

Blocul electronic în care sînt prelucrate impulsurile de la contoare are schema-bloc prezentată în figura 3.

Se observă că blocul electronic este format din două canale şi un amplificator diferenţial (AD) de tip special, care furnizează în circuitul de ieşire un semnal

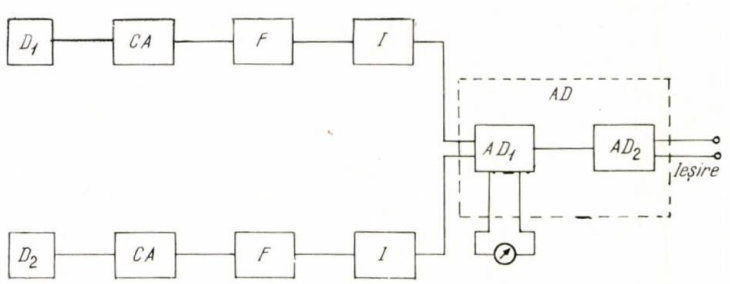


Fig. 3. Schema-bloc a instalaţiei electronice:
D_1 D_2 — contoare Geiger-Müller G — 19 — H; CA — circuite de adaptare; F — circuite de formare; I — circuite de integrare; AD — amplificator diferenţial cu etajele AD_1 şi AD_2.

Pornind de la posibilitatea de urmărire a nivelului de către instalaţia radiometrică, s-a determinat relaţia între eroarea relativă impusă, constanta de timp şi viteza maximă de variaţie a nivelului. Cu ajutorul unificat (2—10 mA), putînd fi astfel cuplat la potenţiometrele electronice automate cu ieşire pneumatică, produse de Fabrica de elemente pentru automatizări—Bucureşti (F.E.A.) Există posibilitatea de a conecta în circuitul de ieşire pînă la cinci blocuri cu impedanţă de intrare de 200 ohmi, care să lucreze cu semnal unificat. De asemenea, la amplificatorul diferenţial este conectat un instrument de măsură pentru indicarea continuă a nivelului. Cele două canale sînt compuse din următoarele circuite: circuit de adaptare (CA), circuit de formare (F) şi circuit de integrare (I). Impulsurile la cele două canale vin de la contoarele D_1 şi D_2.

Funcţionarea şi modul de măsurare

În funcţie de poziţia sursei faţă de contoare numărul de impulsuri ce intră de la fiecare din ei în cele două canale variază. În cazul cînd sursa se află la mijlocul distanţei dintre contoare numărul de impulsuri primite de fiecare canal este egal. Cînd sursa este mai aproape de D_1, primul canal primeşte mai multe impulsuri şi al doilea mai puţine, iar cînd sursa este mai aproape de D_2 situaţia se inversează. Cele două canale, prin circuitele care le conţin, au posibilitatea de a obţine la ieşirea lor o tensiune proporţională cu numărul de impulsuri de la intrare. În primul etaj al amplificatorului diferenţial aceste tensiuni se scad, obţinîndu-se o tensiune simetric variabilă faţă de zero. Această tensiune se aplică printr-o rezistenţă unui instrument de măsură cu zero la mijloc, care va indica nivelul din recipient. Pentru a obţine la ieşire semnal unificat, în vederea reglării automate a nivelului, tensiunea de la ieşirea primului etaj al amplificatorului diferenţial se aplică altui etaj, care realizează această conversie.

În cazul de la Combinatul chimic—Făgăraş măsurarea nivelului se face pe un domeniu de 450—500 mm, distanţa dintre contoare fiind de 700 mm. Precizia este de aproximativ 5% din domeniul de măsurare.

Concluzii

Aparatul a fost construit ca prototip de laborator şi a fost experimentat în cursul anului 1968 la Combinatul chimic—Făgăraş. Rezultatele obţinute fiind foarte bune, s-a propus extinderea măsurării şi a reglării automate a nivelului, bazată pe acest principiu şi la alte coloane similare. În acest scop, combinatul a făcut o comandă de execuţie a aparaturii la Institutul de fizică atomică—Bucureşti.

1. Oncescu, M. Fizica protecţiei contra radiaţiilor. Ed. Academiei R.S.R., Bucureşti, 1958.
2. Oncescu, M. Fluctuaţiile statistice în măsurarea radiaţiilor. Academia R.S.R. Institutul de fizică atomică, Măgurele, Bucureşti, 1958.
3. Ciorăscu, F. şi Oncescu, M. Detectarea şi măsurarea radiaţiilor nucleare. Ed. Academiei R.S.R., Bucureşti, 1964.
4. Cristea, Gh. şi colab. Dispozitive şi circuite electronice în instalaţii cu izotopi radioactivi. Ed. tehnică, Bucureşti, 1967.
5. Djagaţpanian, R. V., Room, R. F. şi Tatocenko, L. K. Controlul şi reglarea proceselor chimice cu izotopi radioactivi (traducere din limba rusă). Ed. tehnică, Bucureşti, 1964.
6. Price., Hoston., Spiney. Radiation shielding. Pergam Shielding Pergam Press — London, New York, Paris, 1960.

◇ ◇ ◇

Am reținut pentru dumneavoastră...

Anhidrida ftalică a devenit în ultimul timp unul dintre intermediarii de bază ai industriei petrochimice, capacitatea mondială de producție pentru acest produs crescînd de la 200 000 t în anul 1945 la peste 1 400 000 t în anul 1968. Dinamica producției s-a realizat în salturi alcătuite din perioade succesive de cereri de consum nesatisfăcute alternate cu perioade de excedent de capacități. Creșterea rapidă a producției de anhidridă ftalică se datorește, în principal, extinderii utilizării ei la plastifianți și la fabricarea rășinilor alchidice care împreună reprezintă circa 82% din consumul mondial de anhidridă ftalică.

Dezvoltarea producției de anhidridă ftalică în ritmul menționat a adus modificări atît în alegerea bazei de materii prime cît și a tehnologiilor de fabricație.

Naftalina folosită inițial ca materie primă, și provenită din distilarea cărbunilor a devenit insuficientă în anii de după război, iar naftalina din petrol, produsă în această perioadă, era încă prea scumpă pentru a o înlocui pe prima, așa încît fabricația de anhidridă ftalică s-a axat pe ortoxilen ca materie primă.

În prezent se utilizează zece procedee de obținere a anhidridei ftalice, din care în nouă oxidarea materiei prime decurge în stare de vapori și unul în care oxidarea decurge în fază lichidă. Procedeele în care oxidarea decurge în fază de vapori pot fi grupate în trei categorii, și anume:

— procedeele în care vaporii trec printr-un strat catalitic fix, cu viteze spațiale mici;

— procedee în care vaporii trec printr-un strat catalitic fix cu viteze spațiale mari;

— procedee în care catalizatorul este un pat fluidizat.

Primei categorii de procedee îi aparține procedeul von Heyden, care a cunoscut în ultimii ani o largă răspîndire atît în Europa, cît și în țările Americii de Sud. Acest procedeu, care în ultimul timp a fost substanțial îmbunătățit, prin realizarea unui nou catalizator, care permite dublarea vitezei spațiale, a devenit, alături de procedeul BASF, care, de asemenea, lucrează cu viteze spațiale mai mari, un procedeu cu viteze spațiale medii. În anii 1968—1969 și în previziunile pe anul 1970, cele mai mari capacități noi s-au construit pe baza procedeului BASF, care a depășit cu noul catalizator faza experimentală, în timp ce von Heyden după datele publicate nu se află încă în această situație. De aceea, într-o analiză făcută la sfîrșitul lunii septembrie 1969, se compară în Anglia eficiența procedeului BASF cu procedeul von Heyden cu vechiul catalizator, pornindu-se de la următoarele premise:

— prețul ortoxilenului 35 lire/t;

— costul instalației von Heyden pentru o capacitate de 26 500 t/an, 2,5 mil. lire;

— costul instalației BASF pentru aceeași capacitate: 2,0 mil. lire.

	Costurile, în lire/t	Anhidridă ftalică
	procedeul von Heyden	procedeul BASF
Materii prime	37,7	35,7
Utilități	6,4	6,4
Manoperă, întreținere	6,4	6,0
Amortizări	11,4	9,1
Total cost	61,9	57,2

În grupa procedeelor în pat fix cu viteză spațială mare figurează următoarele:

— procedeul Ftalital;
— procedeul Scientific Design;
— procedeul Pechiney-Saint-Gobain;
— procedeul Japan Gas Chemical;
— procedeul Ruhröl.

Aceste procedee lucrează la temperaturi mai ridicate decît cele cu viteze spațiale mici sau mijlocii, respectiv între 450 și 510°C, permițînd formarea de subproduse în cantități mai mari, fapt ce are ca efect obținerea anhidridei ftalice cu un randament de numai 80—94 kg din 100 kg materie primă, față de 100—105 kg cît rezulta prin procedeele cu viteze spațiale mici sau mijlocii. Raportul între cantitatea de aer și cea de hidrocarbură variază între 17:1 și 20:1 față de 35:1 în procedeele von Heyden sau BASF.

Căldura de reacție în aceste procedee a fost preluată indirect cu ajutorul mercurului și mai recent cu ajutorul unui amestec de săruri topite. În cazul utilizării mercurului ca mediu de transfer, temperatura de reacție este controlată cu ajutorul unui gaz inert folosit deasupra stratului de mercur. Vaporii de mercur rezultați prin evaporare sînt condensați în răcitoare ce servesc drept generatoare de abur. În cazul folosirii sărurilor topite ca agent purtător de căldură, controlul temperaturii din reactor se realizează prin reglarea cantității de apă admisă în generatorul de abur folosit la răcirea acestora.

În aceste procedee ca subprodus, rezultă, în principal, bioxid de carbon și apă, ca efect al combustiei complete a unei părți a hidrocarburii folosite ca materie primă, anhidrida maleică și acidul benzoic în cazul folosirii ortoxilenului sau naftochinonă în cazul folosirii naftalinei ca materie primă.

Răcirea gazelor de reacție se face prin schimbătoare de căldură generatoare de abur, și apoi prin sublimatoare încălzite și răcite cu ulei sau cu apă. În unele cazuri, gazele evacuate din sublimatoare sînt trecute printr-un ciclon care reține ultimele particule solide antrenate.

Gazele reziduale conținînd bioxid de carbon, apă și urme de substanțe organice sînt evacuate în atmosferă direct sau după o prealabilă spălare cu apă. În unele instalații, aceste gaze sînt trecute printr-un arzător cu combustie directă sau cu combustie catalitică, pentru a nu elimina în atmosferă decît bioxid de carbon și apă.

Anhidrida ftalică brută rezultată din sublimatoare împreună cu produsele colectate din cicloane este trecută într-un rezervor de depozitare, în care este supusă unui proces de maturare de cîteva ore, în care anumite impurități, ca naftachinona și anhidrida maleică, se condensează înainte de a fi trimise la instalația de distilare. Produsul distilat se livrează ca atare în stare topită sau se solzifică și se livrează sub această formă în saci.

În cazul procedeelor care folosesc viteze spațiale mari, costul instalației este mai redus, la capacități egale, în comparație cu cele ce folosesc viteze spațiale mici sau mijlocii, dar pierderile de materii prime pe care le provoacă instalațiile cu viteze spațiale mari, ca urmare a combustiei parțiale a acestora, fac ca în ultimii ani, procedeele cu viteze spațiale mari să cîștige din ce în ce mai puțin teren.

În cadrul procedeelor cu pat fluidizat, mai importante sînt următoarele:

— procedeul Shell Williams;
— procedeul U.C.C.

Pînă foarte de curînd, aceste procedee nu puteau fi utilizate decît pornind de la naftalină și în mod deosebit de la o naftalină

petrochimică foarte bine rafinată. Recent însă a fost pusă în funcțiune, pe baza procedeului Shell Williams, o instalație care folosește ca materie primă ortoxilenul.
Aceste instalații funcționează în modul următor:

— aerul este comprimat cu ajutorul unui compresor centrifugal cu mai multe trepte, apoi încălzit și introdus în reactor pe la baza acestuia pe sub o placă de distribuție pe care stă catalizatorul. Hidrocarbura este injectată în curentul de aer cald imediat deasupra plăcii de distribuție, vaporizarea acesteia fiind instantanee. Amestecul de hidrocarbură—aer trecînd prin stratul de catalizator îl fluidizează în timp ce are loc oxidarea hidrocarburii la anhidridă ftalică. Raportul dintre aer și hidrocarbură este la acest procedeu de 10:1, care, în condițiile date, este în afara limitelor de explozie. Concentrația relativ mare de hidrocarbură folosită în acest procedeu, în comparație cu celelalte procedee descrise, reduce consumul de energie necesară insuflării aerului. Căldura de reacție este preluată din patul fluidizat cu ajutorul unor elemente de răcire prin care circulă apă, ceea ce reduce cheltuielile suplimentare cu schimbătoarele de căldură necesare în cazul folosirii sărurilor topite sau a mercurului.
Gazele rezultate din reactor sînt trecute printr-un grup de filtre care rețin particulele de catalizator antrenate. În mod uzual sînt montate patru filtre în fiecare instalație, din care trei sînt în funcțiune, iar unul este suflat cu aer în sens invers, pentru recuperarea catalizatorului și reintroducerea lui în circuit. De aici, gazele de reacție sînt trecute printr-o instalație de condensare, în care, datorită concentrației mari a anhidridei ftalice în gaze, aceasta poate fi condensată direct în fază lichidă și nu sublimată ca în procedeele anterioare. Condensatoarele sînt răcite cu apă, care este transformată în stare de vapori, ce sînt utilizați în instalație.
După condensarea în fază lichidă a majorității anhidridei ftalice formate, gazele reziduale sînt trecute printr-o instalație de sublimare, unde anhidrida ftalică rămasă se depune sub formă de cristale. Anhidrida ftalică lichidă rezultată de la condensare se trimite direct la instalația de distilare împreună cu cea rezultată din instalația de desublimare. Capacitățile suflantelor răcitoarelor și sublimatoarelor sînt mult mai reduse decît în procedeele anterior descrise. În cazul folosirii unei naftaline rafinate de proveniență petrochimică, randamentul în anhidridă ftalică este de 95 kg pentru 100 kg naftalină. Singurul dezavantaj ce se remarcă la acest procedeu este eroziunea puternică, provocată în reactor de particulele de catalizator.
În ceea ce privește oxidarea în fază lichidă a ortoxilenului, o singură instalație o aplică în Franța, folosind procedeul Progil. Oxidarea are loc într-un mediu de acid acetic ca solvent, la temperaturi variind între 100 și 275°C și la presiuni variind între presiunea atmosferică și 100 at, folosind acetatul de cobalt drept catalizator și o bromură metalică drept promotor. Din proces rezultă ca produs acidul ftalic care este separat prin cristalizare și încălzit pentru a trece prin deshidratare la anhidrida ftalică. Solventul este recuperat și reutilizat în circuit. În acest procedeu, din 100 kg ortoxilen se obțin 125 kg anhidridă ftalică. Cu toate că din punctul de vedere al gradului de valorificare a materiilor prime, acest procedeu prezintă cele mai multe avantaje, el prezintă și un dezavantaj major, și anume necesitatea utilizării unor oțeluri inoxidabile speciale, datorită acțiunii corosive puternice a acidului acetic care circulă practic prin cea mai mare parte a instalației.
Selecția procedeelor s-a făcut practic în mod natural în urma eficienței economice a fiecăruia din ele. În ultimul timp, în literatura de specialitate se semnalează dezafectarea unor instalații existente în paralel cu realizarea unor noi instalații de capacități mai mari. Astfel, în S.U.A., în cursul anului 1969, Wites a dezafectat două instalații, Monsanto două instalații, iar British Petroleum, instalația de la Hull ce folosește procedeul Chevron. Pe de altă parte, BASF a construit în aceeași perioadă în S.U.A. o instalație de 50 000 t, Monsanto o altă instalație de aceeași capacitate, iar UCB în Belgia, o instalație de 45 000 t/an și SNIA-Viscosa în Italia și-a mărit, de asemenea, capacitatea de producție în cursul anului 1969.
După părerea unor specialiști, la nivelul anului 1970, Europa va dispune de un excedent de capacitate de 250 000 t/an, S.U.A. de 50 000 t/an și Japonia de 100 000 t/an. Aceste excedente vor regla nivelul prețurilor la anhidrida ftalică, care, în anul 1970, nu va depăși 180 $/t în Europa și 220 $/t în S.U.A., cu atît mai mult cu cît în vara anului 1969, la cantități mai mari prețul de achiziție al anhidridei ftalice nu a depășit 140 $/t în Europa, situație la care se afirmă că majoritatea producătorilor nu au obținut beneficii din exploatarea instalațiilor.

Dacă la excedentul de capacitate de anhidridă ftalică se mai adaugă și un excedent de producție de ortoxilen în anii care urmează, rezultă că rentabile nu vor fi decît instalațiile de capacități mari, de ordinul a 50 000 t/an, cu randament de 1:1 în ceea ce privește raportul dintre cantitatea de ortoxilen folosită și anhidrida ftalică rezultată.

Consumul mondial de hidrocarburi aromatice pure este în continuă creștere, ca urmare a dezvoltării producției de materiale plastice și de fibre sintetice.
Principalele baze de materii prime pentru obținerea hidrocarburilor aromatice sînt benzinele recuperate din instalațiile de piroliză destinate obținerii olefinelor și produsele rezultate de la reformarea catalitică.
Recuperarea aromaticelor din aceste materii prime implică mai multe faze. Astfel, în cazul benzinei de piroliză, aceasta este supusă mai întîi unui proces de hidrogenare, care decurge în două faze: în prima sînt supuse hidrogenării diolefinele, care sînt apoi separate prin distilare împreună cu hidrocarburile inferioare, rămînînd a fi supuse celei de-a doua hidrogenări numai fracțiunea 75 —150°C, în care sînt hidrogenate monoolefinele și transformați compușii cu sulf în hidrocarburi și hidrogen sulfurat.
La benzinele rezultate la reformarea catalitică — hidrocarburile aromatice provin în cea mai mare parte din dehidrogenarea naftenelor. Pentru extracția aromaticelor din oricare din cele două materii prime de bază, în R. F. a Germaniei s-au pus la punct două procedee, și anume procedeul Distapex, folosit în cazul în care materia primă constituie o singură hidrocarbură aromatică și procedeul Aerosolvan ce poate fi utilizat în cazul în care materia primă conține un amestec de hidrocarburi aromatice.
Procedeul Distapex se aplică unui amestec de hidrocarburi diferite cu același interval de punct de fierbere și în care conținutul în hidrocarburi nearomatice depășește 20%. Pentru separarea hidrocarburii aromatice din acest amestec, se folosește *n*-metilpirolidona ca solvent selectiv. Aceasta este introdusă pe la partea superioară a unei coloane cu talere prin care în contracurent este introdus în stare de vapori amestecul de hidrocarburi din care trebuie extrasă hidrocarbura aromatică. Amestecul de *n*-metilpirolidonă și hidrocarbură aromatică se evacuează pe la partea inferioară a coloanei, în timp ce hidrocarburile sînt evacuate pe la partea superioară a coloanei. Separarea hidrocarburii aromatice de solventul selectiv folosit la extracția ei se realizează cu ajutorul unei coloane de stripare.
Consumurile de solvent și energie pe tona de xileni puri într-o instalație de extracție a xilenilor prin procedeul descris, avînd o capacitate de producție de 323 000 t/an și folosind 400 000 t/an fracțiune cu 80% xileni, sînt următoarele:

— energie electrică	6,2 kWh/t
— abur de 16 at	0,86 t/t
— consum de solvent	0,1 kg/t
— manoperă	1 om pe schimb

Într-o altă instalație pentru purificarea benzenului, folosind același procedeu, dispunînd de o capacitate de producție de 323 000 t/an benzen pur, pornind de la o fracțiune cu 95% benzen, consumurile de solvenți și energie pe tona de benzen sînt următoarele:

— energie electrică	3,8 kWh/t
— abur de 16 at	0,7 t/t
— apă de răcire	21,5 m³/t
— consum de solvent	0,1 kg/t
— manoperă	1 om pe schimb

Cel de-al doilea procedeu enumerat anterior și utilizat în cazul în care fracțiunea folosită ca materie primă conține mai multe hidrocarburi aromatice, și anume procedeul Arosolvan, folosește un amestec de solvenți, și anume *n*-metilpirolidona și etilenglicolul. Extracția hidrocarburilor aromatice are loc în acest procedeu într-un extractor de o construcție specială, care asigură un randament ridicat de extracție, și în care cei doi solvenți sînt introduși pe la partea superioară. Pe la mijlocul extractorului se introduce materia primă din care solvenții extrag hidrocarburile aromatice, precum și olefinele nearomatice, ce se evacuează împreună cu cei doi solvenți de la partea inferioară a extractorului. Extrasul astfel obținut este introdus într-o primă coloană de stripare, din care benzenul este separat și refluxat în extractor, iar fracțiunile mai grele împreună cu solvenții sînt introduși în a

doua coloană de stripare, care funcţionează sub vid şi în care are loc separarea solvenţilor de hidrocarburile aromatice. Hidrocarburile nearomatice se evacuează pe la partea superioară a coloanei. Amestecul de hidrocarburi aromatice separat de solvenţii folosiţi la extracţie este spălat în prealabil cu apă, pentru eliminarea ultimelor urme de solvenţi antrenaţi, şi apoi supuşi unei distilări fracţionate, pentru separarea în componenţi individuali.

Consumurile specifice de utilităţi, solvenţi şi manoperă pentru recuperarea a 452 000 t hidrocarburi aromatice pure din 683 200 t benzină de reformare, conţinînd 5,5% benzen, 23,2% toluen, 34,6% xileni, 8% fracţiuni aromatice C_8 şi 28,7% hidrocarburi nearomatice sînt următoarele:

— energia electrică	18,20 kWh/t
— abur de 18 at	0,79 t/t
— solvenţi	0,1 kg/t
— manoperă	2 oameni pe schimb

Aşa cum rezultă şi din exemplul menţionat, cantitatea de toluen ce rezultă din aceste materii prime este mai mare decît cea de benzen, în timp ce cerinţele sînt inverse, de aceea pe plan mondial au început să fie aplicate numeroase procese de hidrodezalchilare a toluenului, dintre care cele mai importante sînt succint descrise în cele ce urmează.

Procedeul Detol de dezalchilare catalitică a alchilbenzenilor atinge un randament de 97% în cazul în care difenilul rezultat nu este recirculat şi se apropie de 99% în cazul recirculării difenilului, producînd un benzen de 99,97%, cu un punct de solidificare de 5,5°C. Procesul de hidrodezalchilare decurge în două reactoare umplute cu catalizatori şi montate în serie, în care alchilbenzenii împreună cu hidrogenul sînt introduşi la temperaturi variind între 540 şi 650°C. Între primul şi cel de-al doilea reactor gazele sînt răcite pentru prelucrarea căldurii de reacţie. Produsele de reacţie ce rezultă de la cel de-al doilea reactor sînt răcite pentru separarea aromaticelor de un amestec de gaze bogat în hidrogen, care este parţial reciclat. Restul gazelor sînt supuse unei purificări pentru separarea hidrogenului de hidrocarburile inferioare rezultate în proces. Hidrocarburile aromatice sînt supuse unei separări prin distilare, pentru separarea benzenului de alchilbenzenii nedescompuşi ce sînt recirculaţi. Investiţiile pentru o instalaţie de hidrodezalchilare cu o capacitate de 170 t benzen/zi sînt estimate la 1,5 mil. dolari, sumă în care nu este inclusă instalaţia criogenică pentru purificarea hidrogenului şi care este estimată la 600 000 de dolari. Într-o asemenea instalaţie, cheltuielile totale de hidrodezalchilare a toluenului la benzen sînt extimate la 10,5 dolari/t benzen.

Procedeul Hydeal este un alt procedeu de hidrodezalchilare, care permite obţinerea benzenului sau a naftalinei din derivaţii alchilaromatici corespunzători. În acest procedeu materia primă, împreună cu derivaţii alchilaromatici nereacţionaţi şi reintroduşi în circuit sînt preîncălziţi, amestecaţi cu hidrogen şi introduşi într-un reactor catalitic care este continuu răcit. Masa de reacţie rezultată este apoi răcită pentru separarea fracţiunilor lichide care sînt filtrate pe un strat de pămînt adsorbant şi apoi supuse distilării pentru purificarea benzenului sau a naftalinei obţinue. Pentru o instalaţie cu o capacitate de producţie de 150 000 t/an benzen, folosind 180 000 t/an toluen, investiţia este estimată la circa 3 mil. dolari, sumă în care nu este inclusă instalaţia criogenică pentru purificarea hidrogenului. Viaţa catalizatorului este estimată la 1,5 ani, iar consumul anual de pămînt adsorbant, la capacitatea de producţie indicată, este apreciat la 20 t.

Procedeul HDA este un al treilea procedeu al hidrodezalchilării utilizat pe scară industrială pentru obţinerea benzenului sau a naftalinei. Pentru obţinerea benzenului acest procedeu permite folosirea unui amestec de hidrocarburi aromatice C_7, C_8 şi C_9, respectiv folosirea ca atare a unei fracţiuni rezultate la piroliză. Cînd se porneşte cu un amestec de hidrocarburi, randamentul în benzen este de 95%, însă cînd se pleacă de la toluen se atinge un randament de aproape 100%. Reactorul folosit în acest procedeu este răcit în timpul funcţionării, iar masa de reacţie rezultată este răcită pentru separarea hidrocarburilor aromatice. După distilarea acesteia, hidrocarburile alchilaromatice netransformate sînt reintroduse în circuit, iar benzenul supus unei purificări finale. O instalaţie de circa 300 t/zi benzen pornind de la toluen este estimată la circa 2 mil. dolari investiţie şi este deservită de un singur operator pe schimb. MHC este cel de-al patrulea procedeu de hidrodezalchilare a hidrocarburilor alchilaromatice folosit pentru obţinerea benzenului sau a naftalinei. Pus la punct de către japonezi, procedeul permite utilizarea ca materie primă a unei fracţiuni ce conţine pînă la 30% hidrocarburi nearomatice, fapt ce duce în mod practic la eliminarea fazelor de extracţie şi distilare a hidrocarburilor aromatice. În reactor au loc două reacţii principale, şi anume: hidrodezalchilarea hidrocarburilor alchilaromatice şi hidrocracarea parafinelor şi naftenelor. Selectivitatea procedeului variază între 97 şi 99%, în funcţie de variaţia compoziţiei materiei prime utilizate. Benzenul obţinut are un conţinut de peste 99,99%. Materia primă în amestec cu produsele reciclate şi cu hidrogenul sînt introduse într-un reactor de o construcţie specială, în care se poate realiza o reglare foarte corectă a temperaturii, în vederea funcţionării acesteia în condiţii optime. Separarea hidrocarburilor aromatice şi purificarea benzenului obţinut se fac în condiţii similare ca şi la celelalte procedee descrise. Pentru o instalaţie de hidrodezalchilare a toluenului cu o capacitate anuală de producţie de 100 000 t/an benzen, investiţia este estimată la 1,58 mil. dolari, sumă în care nu este cuprinsă instalaţia pentru purificarea sau regenerarea hidrogenului. Necesarul de apă de răcire a unei astfel de instalaţii este estimat la 85 m^3/h, iar al celui de apă tehnologică la 1,09 m^3/h. Instalaţia nu necesită abur tehnologic din afară, iar consumul anual de hidrogen este estimat la $31,6 \cdot 10^6$ Nm^3.

Un ultim procedeu pentru obţinerea benzenului din benzinele rezultate de la piroliză este procedeul Pyrotol, care realizează într-o singură fază purificarea şi dezalchilarea fracţiunii BTX (benzen, toluen şi xilen), obţinîndu-se un benzen de înaltă puritate. În procedeul menţionat se realizează simultan mai multe procese, şi anume hidrocracarea, hidrogenarea hidrocarburilor nearomatice, desulfurarea şi dezalchilarea. Materia primă este prefracţionată pentru eliminarea hidrocarburilor C_5 şi a celor C_9 şi superioare, astfel încît în instalaţie să intre numai fracţiunea BTX. Această fracţiune este vaporizată şi amestecată cu hidrogen înainte de a fi introdusă într-un prereactor în care are loc hidrogenarea olefinelor, a stirenului şi a altor produse superioare cocsificabile, care pot reduce durata de utilizare a catalizatorului folosit în reactorul Pyrotol. Reactorul, care asigură procesele menţionate, deţine mai multe straturi de catalizatori care alternează cu zone de răcire menite să preia căldura rezultată din procesul de hidrodezalchilare. Restul căldurii înmagazinate în masa de reacţie este folosită la preîncălzirea materiei prime. Apoi, gazele sînt supuse unei răciri bruşte pentru condensarea hidrocarburilor aromatice şi separarea acestora de hidrogenul ce se recirculă. Fracţiunea lichidă este apoi supusă unei distilări pentru separarea benzenului de celelalte hidrocarburi alchilaromatice care se reintroduc în circuit.

Din gazele rezultate se pot separa şi recupera etanul şi propanul, care pot fi reintroduse în instalaţia de piroliză ca materie primă. Pentru o instalaţie care prelucrează zilnic 865 t benzină de piroliză, respectiv 294 000 t/an, realizînd 173 000 t/an benzen, costul investiţiei este estimat la 5,23 mil. dolari, inclusiv instalaţia de purificare a hidrogenului, iar costurile de operare ale instalaţiei sînt la această capacitate de circa 8,7 dolari/t benzen.

Producţia mondială de pirită a crescut în anul 1968 cu 5,3%, atingînd 24,3 mil. t nivel neatins niciodată în anii anteriori. Această dezvoltare se datoreşte, în principal, integrării exploatării zăcămintelor de pirită în complexe care deţin atît instalaţii pentru fabricarea acidului sulfuric cît şi instalaţii pentru valorificarea cenuşilor de pirită. Creşterea producţiei de pirită în ţările din vestul Europei a atins 5,3%, în S.U.A. nu s-a realizat nici o creştere, în timp ce în Uniunea Sovietică volumul producţiei a crescut în aceeaşi perioadă cu 8%.

Dintre ţările din vestul Europei, creşteri mai importante ale producţiei s-au semnalat în Spania şi Portugalia şi scăderi de producţie în Italia. În Norvegia, Turcia şi Finlanda s-au remarcat creşteri de producţie în urma deschiderii unei noi exploatări. În Africa de Nord s-au semnalat creşteri importante de producţie. Astfel, în Maroc, exploatarea pirotinelor a crescut cu 17,5%, ca urmare a dezvoltării instalaţiilor de acid sulfuric de la complexul de îngrăşăminte de la Safi.

În Africa de Sud, producţia de pirite a crescut de asemenea, pînă la 0,58 mil. t, cu tendinţa de dublare pînă în anul 1970, ca urmare a punerii în funcţiune a unei instalaţii de acid sulfuric de 240 000 t/an.

În Asia, producţia de pirite a crescut cu 6,7% prin exploatarea unor noi zăcăminte în Japonia şi în Filipine.

Pentru anul 1969 s-au făcut în unele țări pregătiri pentru noi exploatări integrate cu fabricația de acid sulfuric și de îngrășăminte. Astfel, în Brazilia, la Santa Catarina, au început exploatările unor noi zăcăminte la un nivel de producție de 252 000 t/an pentru o instalație de acid sulfuric de 300 000 t/an. În Irlanda au fost redeschise minele de la Avoca, închise în anul 1962 pentru fabricația de acid sulfuric și valorificarea cenușilor de pirită pe linia extragerii metalelor neferoase.

În India, de asemenea, a început exploatarea unor noi zăcăminte, iar în Zambia se vor redeschide minele închise de lîngă Lusaka, pentru valorificarea piritelor într-o instalație de acid sulfuric amplasată în apropiere. În Norvegia s-a deschis o nouă mină, din care urmează a se extrage anual 200 000 t/an pirită, care, parțial, va fi utilizată într-o instalație de acid sulfuric și parțial exportată. În Finlanda sînt de semnalat, de asemenea, noi exploatări, iar în Turcia exploatarea minelor din regiunea Erani este în curs de dezvoltare, în anul 1970 atingînd 150 000 t. În Canada și în Filipine se prevede extinderea exploatărilor în anii care urmează, cu construcția unor noi fabrici de acid sulfuric. Acțiuni similare s-au inițiat și în Suedia, precum și în sud-vestul Africii.

Pe baza acestor prevederi se apreciază că, la nivelul anului 1972, capacitatea de producție a acidului sulfuric pe bază de pirită va spori în țările capitaliste cu circa 4,5 mil. t, peste jumătate din această capacitate fiind prevăzută a se realiza în țările din vestul Europei. Dintre acestea, proiectele de valorificare a piritei în cantitățile cele mai mari sînt prevăzute în Spania, în Portugalia, în R. F. a Germaniei și în Italia. În Australia se prevede, prin extinderea exploatărilor, alimentarea unei noi uzine de acid sulfuric cu o capacitate de 420 000 t/an. O instalație cu o capacitate de producție și mai mare se prevede a se construi la Antwerp în Olanda, respectiv de 612 500 t/an H_2SO_4 100%. Cenușile rezultate de la această instalație se preconizează a fi transportate pe Rin pînă la Duisburg și valorificate acolo.

Din această scurtă trecere în revistă rezultă în mod evident faptul că utilizarea piritelor ca sursă de materie primă pentru industria acidului sulfuric prezintă tendințe de creștere numai în condițiile valorificării ei integrate, care constă din construirea unor unități de acid sulfuric de mare capacitate, a unor unități pentru valorificarea complexă a cenușilor de pirită și, pe cît posibil, a unor unități consumatoare de acid sulfuric, respectiv a unor uzine pentru fabricarea de îngrășăminte.

Pe linia valorificării cenușilor de pirită, s-au elaborat mai multe procedee axate, în principal, pe extracția metalelor neferoase sub formă de cloruri volatile. Pentru trecerea acestor metale în cloruri se utilizează fie clorul, fie acidul clorhidric, fie clorura de calciu. Folosirea clorurii de calciu ca agent de clorurare a fost introdusă pentru prima dată în Finlanda în anul 1950 la unele cenuși de pirită care conțineau cobalt. Procedeul a fost însă abandonat în 1957, datorită randamentelor reduse de extracție a cobaltului și cheltuielilor de fabricație foarte mari. În comparație cu aceasta, procedeul de clorurare pus la punct de Duisburger Kupferhutte din R. F. a Germaniei, care folosește ca agent de clorurare clorul gazos, este rentabil și se aplică într-o serie de instalații. Începînd din anul 1963, în Japonia a fost experimentat procedeul Kowa Seiko, care folosește ca agent de clorurare clorura de calciu și care apare mai avantajos datorită, în principal, faptului că utilizează ca sursă de clor un deșeu industrial rezultat de la fabricarea sodei. Procedeul Kowa a fost industrializat pentru prima dată în anul 1967 într-o instalație de prelucrare a cenușilor, care produce 20 000 t/an granule de oxid de fier, în anul 1969 fiind aplicat într-o a doua instalație cu o capacitate de producție de 25 000 t/an oxid de fier.

Procedeul Kowa cuprinde trei faze, și anume: peletizarea cenușilor, prăjirea acestora cu volatilizarea clorurilor metalelor neferoase și recuperarea acestora din vapori.

Cenușile de pirită rezultate din cuptoarele în pat fluidizat sînt mai întîi răcite și apoi amestecate cu clorură de calciu, care are și rol de liant. Amestecul este măcinat într-o moară cu bile, apoi omogenizat și granulat într-un granulator cu disc. Granulele rezultate avînd un diametru de circa 12 mm sînt uscate și apoi introduse într-un cuptor rotativ, unde sînt încălzite la o temperatură de circa 1 250°C. În aceste condiții, clorura de calciu reacționează cu metalele neferoase, formînd cloruri metalice care se volatilizează. În același timp, granulele de oxizi de fier devin mai rigide, astfel încît pot fi utilizate ulterior ca materie primă în furnale.

Clorurile metalelor neferoase sub formă de vapori ce se elimină din cuptorul rotativ sînt recuperate prin spălarea cu apă a gazelor în scrubere. La baza acestora se colectează și metalele prețioase.

Apoi, metalele neferoase sînt separate și extrase în instalații de recuperare corespunzătoare. Un calcul economic efectuat pentru condițiile din S.U.A. indică, pentru o instalație de 675 000 t/an, un cost de investiții de 10 mil. dolari și un cost total de circa 13,3 dolari/t de granule de oxid de fier. Considerînd că dintr-o asemenea instalație se valorifică, în afara oxidului de fier, cuprul, plumbul, aurul, zincul și bismutul sub formă de oxiclorură, valoarea produselor atinge circa 27 dolari/t, situație în care costul instalației se recuperează în doi ani.

În ultimii ani activitatea de cercetare în domeniul industriei acidului sulfuric s-a axat nu numai pe valorificarea subproduselor, ci și pe îmbunătățirea randamentelor de valorificare a sulfului atît pentru reducerea prețului de cost cît și pentru reducerea noxelor care poluează aerul în zona instalațiilor de acid sulfuric. În acest sens, este de subliniat noul procedeu de dublă cataliză — dublă absorbție (DC — DA) aplicabil atît în cadrul utilizării ca materie primă a sulfului elementar cît și în cazul sulfurilor.

Procedeul poate fi aplicat și la instalațiile existente, în cazul unei astfel de instalații, capacitatea de producție crescînd cu pînă la 30%, iar gradul de conversie de 95 pînă la 98% crescînd pînă la 99,7%. Noul procedeu se caracterizează printr-o sobă de contact suplimentară și printr-o reducere a suprafețelor de transfer de căldură. Din punct de vedere cinetic, el constă din absorbția unei părți din trioxidul de sulf format înainte ca reacția de oxidare să fi decurs complet, în așa fel ca echilibrul reacției de oxidare să se deplaseze conform principiului lui Le Chatelier cît mai spre dreapta.

Din punctul de vedere al investițiilor, noul procedeu costă cu 8—10% mai mult decît instalațiile convenționale cu o singură conversie, însă randamentele superioare obținute și reducerea bioxidului de sulf din gazele reziduale evacuate în atmosferă fac ca acest procedeu să cunoască în perspectivă o largă utilizare.

O analiză a industriei de medicamente din principalele țări capitaliste: R. F. a Germaniei, Belgia, S.U.A., Franța, Italia, Japonia, Olanda, Anglia și Suedia publicată în anul 1969 sub auspiciile OECD permite să se desprindă o serie de aspecte interesante, caracteristice acestei ramuri industriale.

Astfel, activitatea de cercetare, axată pe dezvoltarea medicamentelor de sinteză, a crescut foarte mult în ultimii ani, rezultatele acestei activități fiind reflectate prin numărul mare de medicamente noi introduse în fabricație. În S.U.A., de exemplu, în timp ce pînă în anul 1935, numărul de medicamente noi introduse anual în farmacopeea americană era în medie de 6, în anul 1959 el a crescut la 63, pentru a scădea apoi la 26 în anul 1961. Această scădere a numărului de substanțe noi cu activitate terapeutică acceptată de autoritățile medicale ca medicamente nu se datorește unei reduceri a activității de cercetare, ci dezvoltării unei legislații din ce în ce mai restrictive pentru lansarea unui nou medicament. În cele nouă țări enumerate funcționează aproximativ 5 000 de întreprinderi producătoare de medicamente, dar numai o mică parte din acestea își permit să desfășoare o activitate sistematică de cercetare și dezvoltare, datorită complexității acestei activități și cheltuielilor mari pe care le necesită.

În general, se poate afirma că majoritatea întreprinderilor își limitează activitatea numai la condiționarea unor substanțe medicamentoase create de altele și cu largă utilizare terapeutică. Întreprinderile care duc o activitate susținută de cercetare și dezvoltare sînt, din această cauză, foarte puține la număr. Din cele 5 000 de întreprinderi enumerate, doar 20 au devenit întreprinderi complet internaționale, care dețin adevărate institute de cercetări și uzine în mai multe țări. În contrast cu acestea abundă un mare număr de întreprinderi mici. Astfel, în Japonia 80% din numărul total al întreprinderilor de medicamente au sub 50 de salariați, în Italia 82% din numărul de întreprinderi se află în această situație, iar în Suedia 71%.

Numărul de salariați antrenați în industria de medicamente a crescut foarte mult în ultimul timp, atingînd în medie 1‰ din populația țărilor respective cu excepția S.U.A. unde este de numai 0,5‰.

Investițiile anuale, în milioane de dolari, efectuate în industria de medicamente a nouă țări sînt indicate în tabela 1.

Tabela 1

Țara	1960	1961	1962	1963	1964	1965	1966
R. F. a Germaniei	32,25	44,57	39,57	44,7	69,17	69,17	76,95
Belgia			3,8	5,6	3,2	4,0	
Spania		7,0	7,8	9,0	10,1	13,3	
S.U.A.	115,6	107	95	113	118,2	136,7	
Franța	10,9	12,1	17	18,6	19,6	19,4	17
Italia	19,2	22,4	25,6	27,2	24	19,2	25,6
Japonia				87	97	76	
Olanda	5,9	9	7	76	10	9,9	
Suedia	5,2	7,8	6,8	13,9	14,3	11,9	17,9

În ceea ce privește structura prețului de vînzare al medicamentelor realizate în întreprinderile capitaliste care depun și o activitate sistematică de cercetare și dezvoltare, aceasta este următoarea:

Prețul de cost al substanței medicamentoase	30,2%
Cheltuieli pentru cercetări și dezvoltare	8,3%
Cheltuieli de comercializare și administrație	30,5%
Impozite	12,1%
Alte cheltuieli	1,9%
Beneficiu net	14,0%
Preț de vînzare total	100%

În comparație cu celelalte ramuri ale industriei chimice, industria de medicamente se caracterizează prin faptul că dezvoltarea ei este condiționată în cel mai înalt grad de activitatea de cercetare, în nici un alt sector de activitate dezvoltarea producției nefiind direct dependentă de apariția de noi produse ca în această ramură. În prezent, circa 90% din medicamentele prescrise sînt industrializate în ultimii 30 de ani. Cercetările farmacodinamice și chimice au devenit, în ultimii ani, tot mai complexe și mai laborioase pentru a se depista la noile produse eventualele efecte secundare și contraindicații înainte de a fi lansate pe piață. Măsurile restrictive impuse în ultimii ani fiind din ce în ce mai severe, intervalul de timp ce trece de la realizarea sintezei unui nou medicament pînă la lansarea acestuia pe piață a crescut, variind de la o țară la alta după cum urmează:

Belgia	4—7 ani
S.U.A.	7 ani
Franța	4—5 ani
Italia	3 ani
Japonia	3—5 ani
Olanda	5—7 ani
Anglia	5 ani

Din studiile efectuate nu s-a putut determina o limită inferioară a numărului de cercetători și a cheltuielilor anuale aferente pentru realizarea unui medicament nou și efectuarea tuturor testelor farmacodinamice aferente, dar se apreciază că numărul minim de cercetători necesari unei astfel de acțiuni este de 58, iar cheltuielile anuale aferente la nivelul țărilor vest-europene este de 500 000 dolari, fapt ce duce la concluzia că întreprinderile al căror volum anual de vînzare nu depășește 5 mil. dolari nu pot întreprinde o activitate de cercetare organizată în acest domeniu, întrucît cheltuielile aferente acestei acțiuni nu pot depăși în medie 10% din valoarea vînzărilor.
Cercetările din industria de medicamente, exprimate în dolari pe locuitor, sînt indicate în tabela 2.

Tabela 2

Țara	1960	1961	1963	1964	1965
R.F. a Germaniei				0,69	
Belgia			0,46		
S.U.A.			1,42	1,46	1,87
Franța			0,51	0,56	0,58
Italia	0,21	0,29	0,28	0,29	0,29
Japonia	0,11	0,20	0,29	0,38	
Olanda				0,74	
Anglia	0,40	0,41		0,53	0,59
Suedia	0,51	0,77	1,04	1,13	1,30

În S.U.A., personalul de cercetare este concentrat în jurul marilor firme, 85,2 din numărul total al cercetătorilor din domeniul industriei de medicamente aparținînd la 25% din numărul întreprinderilor de medicamente. În comparație cu aceștia, în Europa fenomenul de concentrare apare mai puțin pregnant.
Rezultatele acestei activități rezultă din tabela 3, în care sînt indicate, în procente, numărul de medicamente noi realizate de cercetătorii din țara respectivă, față de numărul total de medicamente lansate în acea țară:

S.U.A.	67,5%
R. F. a Germaniei	36,5%
Japonia	24,7%
Franța	31,6%
Anglia	16,0%
Italia	11,8%
Olanda	11,5%
Belgia	9,1%
Suedia	3,3%

Pe de altă parte este interesant de semnalat numărul de medicamente noi de proveniență din S.U.A., lansate în celelalte țări, în procente din numărul total de medicamente lansate în țările respective:

R. F. a Germaniei	29,0%
Japonia	30,6
Franța	41,7%
Anglia	51,2%
Italia	40,0%
Olanda	21,5
Belgia	36,6%
Suedia	43,1%

O altă analiză efectuată în aceste țări în perioada 1960—1966 a dus la concluzia că din 138 de substanțe medicamentoase noi apărute pe piață în această perioadă, 67 proveneau din S.U.A., 20 din Elveția, 15 din R. F. a Germaniei, 11 din Franța și 10 din Anglia.

Printre noile medicamente realizate în ultimul timp sînt de semnalat următoarele:

— acid nicotinic 4-trifluormetatoluidină, cu o remarcabilă activitate diuretică care poate fi administrat per oral fără efecte secundare importante;

— 1-(4-clorbenzoic)-3-(5-tetrazolilmetil)-indol, care se caracterizează prin interesante proprietăți antiinflamatorii;

— PSBA, respectiv 4',4''-parafenilen-*bis*(metilidiniminoparafenilensulfonil)-bisacetanilida ce poate fi utilizat ca medicament cu acțiune prelungită în profilaxia și tratamentul malariei și al leprei, mai ales în cazurile în care pacienții nu răspund la tratamentele uzuale, datorită apariției unor fenomene de rezistență;

— LB-46, respectiv DL-4 (2-hidroxi-3-izopropilaminopropoxiindol), indicat în tratamentul anginei pectorale;

— acidul oxolinic, care s-a dovedit a fi foarte activ în infecțiile urinare provocate de bacterii grave negative, rezistente la antibiotice și sulfamide. Acidul oxolinic se administrează în doze zilnice de 2 g, față de 4 g/zi cît se administrează un alt produs, de asemenea, activ față de astfel de germeni, și anume acidul nalidixic.

— clorura de 1-metil-4-(5-etil-1,2,4-oxadiazol-3-il) piridina, care s-a dovedit a fi un diabetic per oral foarte activ;

— glivenolul, o glucofuranozidă cu o intensă activitate antialergică și antiinflamatorie, care, administrat în doze de 400 mg de cîte trei ori pe zi, permite eliminarea oricărei alte terapii. Produsul prezintă însă dezavantajul creșterii rezistenței capilare.

— morfetilbutina, respectiv esterul morfolinoetilic al acidului fenoxiizobutiric s-a dovedit a fi un bun medicament antitensiv, lipsit de efectele secundare ale codeinei;

— microbomolul, respectiv 1,6-dibromdioxi-D-manitolul, s-a dovedit activ în tratamentul leucemiei mieloidice în doze zilnice de 250 mg. Produsul se recomandă a fi utilizat în cazurile în care tratamentul cu bisulfan nu mai este eficace;

— L-Dopa care s-a dovedit activă în tratamentul parkinsonismului în doze zilnice de 3—8 g.

— ST 155, respectiv clorhidratul 2-(2,6-diclorfenilamin)-2-imidazolinei, care s-a dovedit activ în tratamentul hipertensiunii.

Îngrăşămintele în anul 2000 ce cantităţi de îngrăşăminte vor fi utilizate? Consumul mondial de îngrăşăminte în cursul ultimilor 30 de ani a fost, după surse FAO, cel redat în tabela 1.

Tabela 1

CONSUMUL MONDIAL DE ÎNGRĂŞĂMINTE, mil. t

Ani	N	P_2O_5	K_2O
1913	1,3	2,8	0,9
1938—1939	2,6	3,6	2,8
1953—1959	5,2	6,3	5,7
1959—1960	9,7	9,7	8,6
1964—1965	16,8	13,8	12,1
1966—1967	21,3	16,2	14,4

În ultimii 10 ani, producţia de azot a crescut de 2,75 ori, iar cea de fosfor şi potasiu s-a dublat.

În ceea ce priveşte consumul, în mai toate ţările dezvoltate din punct de vedere economic, acesta a crescut în aceeaşi perioadă pentru îngrăşămintele cu azot de 2,5 ori, iar cele cu fosfor şi potasiu cu aproximativ 25%.

Ţinînd seama de datele din tabela 1, care arată că procentul de creştere a consumului de azot în ultimii 30 de ani s-a menţinut constant, dublîndu-se în 10 ani, în timp ce pentru fosfor şi potasiu dublarea s-a produs la 15 ani, cantităţile ce se vor utiliza în anul 2 000 pot fi următoarele:

N —170 mil. t
P_2O_5 — 70 mil. t
K_2O — 60 mil. t

O altă apreciere a consumului de îngrăşăminte a avut în vedere conţinutul de proteine al produselor alimentare folosite de populaţia globului în anul 2000 şi 2030. Fiecare persoană are nevoie de 25 kg proteine, ceea ce echivalează cu 4 kg azot şi pot fi luate din produsele animale şi vegetale. Mai departe, acest azot poate proveni din sol, şi pentru un randament al procesului azot din sol — azot proteic de 15% pentru animale şi 50% pentru plante sînt necesare 17,4 kg N sub formă de îngrăşăminte pe an şi persoană. Apreciind că în anul 2000 populaţia globului va fi de 6,4 miliarde, iar în anul 2030 de 12 miliarde, rezultă că se vor folosi 110, respectiv 204 mil. t N.

Incertitudinea unei asemenea aprecieri rezidă în cifrele ipotetice privind randamentul de folosire a azotului de 50% şi 15%, posibil de modificat în urma cercetărilor agronomice.

Mai sînt şi alţi factori susceptibili să influenţeze producţia alimentară în afară de îngrăşăminte, cercetările ce se vor efectua în următorii 30 de ani urmînd să elimine o parte din aceştia, care, în momentul de faţă, nu sînt suficient folosiţi şi constituie o frînă, astfel:

— crearea unor noi varietăţi, mult mai productive, care să folosească mai bine îngrăşămintele. În acest sens, în Japonia, S.U.A., Mexic, U.R.S.S., există programe de ameliorare şi creare de noi hibrizi;

— irigarea, care prin utilizarea energiei nucleare poate furniza, pornind de la apa de mare, necesarul pentru regimurile aride din zonele subtropicale, ce reprezintă un consum potenţial pentru producţia agricolă;

— combaterea dăunătorilor şi bolilor, care distrug o mare parte din producţie. În acest domeniu progresele realizate continuă să fie rapide.

Din aceste considerente este dificil de apreciat consumul de îngrăşăminte pe întreg ansamblul. Este posibil să se utilizeze cifra de 110 mil. t N în anul 2000 ca ipoteză de lucru. În ceea ce priveşte fosforul şi potasiul, pentru aceste elemente nu există o bază ştiinţifică de apreciere, nici chiar aproximativă. Raportul între elementele nutritive de bază va fi probabil acelaşi cu cel stabilit în ultimii ani în cele mai multe ţări cu agricultură dezvoltată, şi anume 2:1:1. În consecinţă, consumul total de îngrăşăminte în anul 2000 va fi:

N —110 mil. t
P_2O_5 — 55 mil. t
K_2O — 55 mil. t

Unde se vor folosi îngrăşămintele?

În tabela 2 se prezintă cantitatea procentuală de îngrăşăminte folosite în fiecare continent în anul 1966—1967 din totalul de îngrăşăminte consumate pe plan mondial.

Tabela 2

ÎNGRĂŞĂMINTE UTILIZATE PE FIECARE CONTINENT ÎN ANUL 1966—1967, %

Continent, ţara	N	P_2O_5	K_2O
Europa	36	39	45
U.R.S.S.	13	11	15
America de Nord	32	29	28
America de Sud	2	2	1
Asia	14	9	8
Africa	3	3	2
Oceania	<1	8	1

Din datele prezentate în tabela 2 rezultă că, în perioada 1966—1967, în Europa şi America de Nord s-au utilizat 2/3 din totalul mondial de azot şi fosfor şi aproape 3/4 din potasiu, pentru rest numai U.R.S.S. şi Asia au folosit cantităţi mai mari.

Tabela 3 arată evoluţia utilizării principalelor elemente nutritive pe continent.

Tabela 3

ÎNGRĂŞĂMINTE PRODUSE PE CONTINENTELE GLOBULUI

Ani	Componenţi	Europa	U.R.S.S.	America de Nord	America de Sud	Asia	Africa	Oceania
	% din cantitatea totală produsă							
1952-53	N	52	—	30	5	12	<1	<1
	P	45	—	39	1	5	3	8
	K	72	—	27	<0,1	0,7	0	0
1959-60	N	50	8	30	2	11	<1	<1
	P	45	9	28	1	6	3	8
	K	61	11	27	<1	1	—	—
1966-67	N	41	15	29	1	12	1	<1
	P	39	11	32	<1	6	3	8
	K	46	18	33	<1	2	—	—
	% din cantitatea totală consumată							
1936-38	N	57	—	17	1	21	4	1
	P	58	—	20	1	9	2	10
	K	76	—	18	<1	5	<1	1
1953-54	N	44	—	36	2	16	3	<1
	P	45	—	35	2	7	3	9
	K	59	—	34	1	5	1	1
1959-60	N	43	8	30	2	15	2	<1
	P	44	9	28	2	7	3	8
	K	54	10	26	1	8	1	1
1966-67	N	36	13	32	2	14	3	<1
	P	39	11	29	2	9	3	8
	K	45	15	28	1	8	2	1

În ultimii 30 de ani în Europa consumul de azot a scăzut pînă la 40% din totalul mondial, în timp ce în America de Nord şi U.R.S.S. s-a dublat. Această tendinţă se datoreşte faptului că în anul 1938 agricultura Europei era mult mai dezvoltată decît în America sau Rusia.

Cota-parte a Asiei în ceea ce priveşte azotul a scăzut serios în cursul ultimilor 30 de ani, şi acest lucru se datoreşte cu siguranţă dificultăţilor financiare, şi nu pentru că nu ar fi nevoie de azot. Africa şi America de Sud au fost şi rămîn consumatori de minimă importanţă.

După unii autori, un alt factor care determină necesarul de îngrăşăminte, respectiv dacă solul poate asigura hrana fără îngrăşămînt, este şi densitatea populaţiei.

Tabela 4 indică populaţia şi consumul de îngrăşăminte pe hectarul de teren cultivat.

Populaţia densă a Europei şi consumul său mare de îngrăşăminte pledează pentru acest punct de vedere, în timp ce situaţia din Asia, cu o populaţie mai mare, dar cu un consum de îngrăşăminte mult redus, o infirmă.

Tabela 4

POPULAȚIA ȘI ÎNGRĂȘĂMINTELE (kg/ha TEREN CULTIVAT) ÎN 1965–1966

Țara	Populația, mil. locuitori	N	P_2O_5	K_2O
Europa	2,9	43	39	37
America de Nord și Centrală	1,1	21	16	12
America de Sud	2,2	4	4	2
Asia	3,4	7	3	3
Africa	1,4	3	2	1
Australia	0,3	2	27	2
U.R.S.S.	1,0	10	7	8

Cifrele prezentate în tabela 5, citate după FAO, indică densitatea populației, precum și consumul de îngrășăminte într-o serie de țări după fiecare continent.

Tabela 5

POPULAȚIA ȘI CONSUMUL DE ÎNGRĂȘĂMINTE PE HECTARUL DE TEREN ARABIL

Continentul și țara	1965 populația /ha	N	1965–1966 P_2O_5	K_2O
Europa	2,9	43	39	37
R. P. Bulgaria	1,8	48	29	2
Danemarca	1,8	71	47	65
Franța	2,3	42	60	47
R. F. a Germaniei	6,9	106	99	144
Țările de Jos	12,7	321	119	141
R. S. România	1,8	14	11	1
R. P. Ungară	1,8	31	22	9
Spania	1,5	19	15	5
Elveția	14,1	60	113	142
Anglia	7,3	92	56	58
America de Nord și Centrală	1,1	21	16	12
Insulele Barbados	9,4	135	2	74
Canada	0,5	5	9	3
Cuba	3,9	51	41	30
Jamaica	7,7	32	9	28
Mexic	1,8	11	3	0,3
Trinidad și Tobago	5,6	158	5	27
Statele Unite ale Americii	1,1	26	19	16
America de Sud	2,2	4	4	2
Argentina	1,9	1,3	0,5	0,3
Chile	1,1	7	14	3
Peru	4,5	24	5	6
Venezuela	1,7	5	1,5	1,9
Asia	3,4	7	3	3
Ceylon	6,0	23	0,5	18
India	3,0	3	0,8	0,6
Iran	2,0	2,1	1,3	0,2
Israel	6,2	58	29	11
Japonia	16,3	129	91	101
Iordania	1,3	1,6	0,7	2,2
Pakistan	4,3	5,1	0,4	0,1
Africa	1,4	3,4	1,6	0,8
Algeria	1,6	1,9	2,1	1,6
Kenya	5,5	8	6	0,5
Mauritania	7,9	96	74	72
Africa de Sud	1,5	8	16	6
R.A.U.	11,1	107	20	0,2
Australia	0,3	2	27	2
Noua Zeelandă	3,3	8	431	135

În următorii 30 de ani, consumul de îngrășăminte în Europa, în raport cu cel mondial, probabil va scădea, acela al Americii de Nord, se va menține practic constant sau va avaria foarte puțin, iar cel al U.R.S.S. va continua să crească pînă va ajunge de același ordin cu cel al Statelor Unite. Principalele schimbări vor interveni în Asia, care pînă în anul 2000 poate ajunge la consumul Europei sau al Americii.

În ceea ce privește America de Sud și Africa, acestea vor fi încă utilizatoare de îngrășăminte de mică importanță, dacă se are în vedere cota-parte din totalul mondial. Aceste continente au o densitate a populației nu prea ridicată, cu excepția unor țări mici, iar unele dintre ele dispun încă de mari întinderi de teren arabil, susceptibil să fie cultivat și care să asigure hrana populației în viitor.

Care vor fi îngrășămintele utilizate?

Azotul

După date FAO, sortimentele de îngrășăminte cu azot produse în ultimii 15 ani au fost cele prezentate în tabela 6.

Tabela 6

SORTIMENTELE DE ÎNGRĂȘĂMINTE CU AZOT PRODUSE DIN TOTALUL MONDIAL, %

Sortimente	1952–1953	1959–1960	1966–1967
Sulfat de amoniu	32	26	17
Azotat de amoniu	22	28	27
Azotat de sodiu	5	2	—
Azotat de calciu	6	4	2
Cianamidă de calciu	6	3	2
Uree	—	—	13
Alte forme solide	7	18	17
Soluții cu azot	13	18	21

Azotatul de amoniu și-a menținut poziția, iar ureea a apărut ca un îngrășămînt important, reprezentînd 1/8 din producția totală. O altă tendință semnificativă o prezintă grupa îngrășămintelor lichide, numite „soluții", care, în momentul de față, furnizează 1/5 din azotul mondial. Cea mai mare parte o formează amoniacul anhidru și soluțiile amoniacale, utilizarea acestora fiind însă limitată numai la cîteva țări.

În anul 2000 marea majoritate a acestor îngrășăminte trebuie să fie foarte concentrate și cu proprietăți fizice bune. Dintre acestea, amoniacul anhidru este cel mai concentrat și totodată și cel mai ieftin, în schimb este cel mai dificil la transport, depozitare și aplicare, în comparație cu îngrășămintele solide. În consecință se caută căile de reducere a acestor inconveniente, cu atît mai mult, cu cît amoniacul anhidru s-a dovedit foarte eficace; o dată fixat în sol el este mai greu levigat decît azotul nitric și, în consecință, se conservă mai bine decît celelalte săruri amoniacale.

Ureea, a cărei concentrație în azot este cea mai mare dintre îngrășămintele cu azot, prezintă unele inconveniente, deoarece amoniacul rezultat prin hidroliza sa se pierde în aer și poate dăuna semințelor și plantelor tinere. O dată împiedicată această descompunere, ureea poate deveni îngrășămîntul solid cu azot cel mai important. O altă cale de a o face mai puțin periculoasă este aceea de a fabrica ureofosfați de amoniu cu mai mult de 18% N și 45% P_2O_5. Este foarte probabil că nici unul din îngrășămintele solide existente nu va deveni așa de important ca ureea, care va fi din ce în ce mai ieftină și ușor de fabricat.

Fosforul

În tabela 7 se prezintă schimbările ce au avut loc în ultimii 15 ani în ceea ce privește dezvoltarea fabricării sortimentelor de îngrășăminte fosfatice.

Tabela 7

DIVERSE SORTURI DE ÎNGRĂȘĂMINTE FOSFATICE PRODUSE DN TOTALUL MONDIAL, %

Sortimente	1952–1953	1959–1960	1966–1967
Superfosfat normal	64	51	42
Superfosfat concentrat	9	14	16
Zgure fosfatice	13	16	8
Alte produse*	13	19	34

* Îngrășăminte complexe și organice.

Datele prezentate arată o descreştere importantă a superfosfatului normal şi a zgurei fosfatice, ambele cu conţinut scăzut de P_2O_5, şi o creştere a superfosfatului concentrat şi a „altor produse", care nu sînt nominalizate, dar în care intră fără îndoială fosfaţii de amoniu.

În anul 1967, în S.U.A. s-au produs 1,5 mil. t P_2O_5 superconcentrat, 1,1 mil. t P_2O_5 super simplu şi 1,7 mil. t P_2O_5 ca fosfaţi de amoniu.

Este probabil ca superfosfatul simplu să nu persiste decît în ţările unde sulful conţinut este necesar ca element nutritiv şi în ţările în curs de dezvoltare, care au mari rezerve de roci fosfatice şi dispun de acid sulfuric şi doresc să-şi dezvolte o industrie proprie de îngrăşăminte simple.

Fosfaţii de amoniu, prin concentraţia lor mare sînt materie primă convenabilă pentru fabricarea îngrăşămintelor compuse şi se întrevede ca în anul 2000 să formeze cea mai mare parte a îngrăşămintelor cu fosfor.

Limita maximă de concentraţie în substanţa activă o atinge fosforul roşu (229% P_2O_5), care a fost încercat cu succes în Noua Zeelandă. Mai mult ca sigur acest produs periculos nu va fi aplicat direct, dar datorită creşterii folosirii energiei nucleare în scopuri industriale, este posibil ca acesta să devină o formă de transportare a fosforului din centrele de producţie la locurile de transformare în îngrăşăminte.

Potasiul

Marca majoritate a îngrăşămintelor cu potasiu o constituie clorura şi mai mult ca sigur aceasta nu va fi abandonată, deşi clorul prezintă unele inconveniente, ca, de exemplu: favorizează levigarea solului, creşte salinitatea şi împiedică absorbţia altor anioni.

Creşterea utilizării altor îngrăşăminte cu potasiu fără clor se va dezvolta numai pe baza cercetărilor agronomice şi tehnologice, care să conducă la produse ieftine şi cu eficacitate sporită.

Îngrăşăminte compuse

Pentru anul 2000 se prevede o schimbare considerabilă în ceea ce priveşte sărurile folosite la fabricarea îngrăşămintelor compuse. Fosfaţii de amoniu îşi vor păstra în continuare un loc important. Polifosfaţii de amoniu (15—61—0) dintre cele mai concentrate săruri vor putea înlocui ortofosfaţii. Fosfatul monopotasic (0—52—35) poate deveni important, dacă se va ajunge a se produce la un preţ de cost convenabil ; metafosfatul de potasiu se fabrică deja în cantităţi limitate. O altă posibilitate rezidă în folosirea fosfatului monopotasic-monoamoniacal (6—57—18). Nitrofosfaţii economisesc sulf la atacul cu acizi ai fosfaţilor naturali şi vor continua să cunoască o producţie limitată. Unele din sorturile obţinute prezintă inconvenientul unei solubilităţi limitate în apă, un raport fix $N:P_2O_5$ şi proprietăţi fizice necorespunzătoare.

Înlocuirea acidului sulfuric cu acid azotic este posibil a nu mai fi necesară atunci cînd fosforul elementar se va obţine la un preţ de cost scăzut, datorită energiei atomice, şi va putea fi combinat direct cu alte componente ale îngrăşămintelor. În această direcţie s-au efectuat deja cercetări în S.U.A. Anumite produse, ca, de exemplu, hexamida fosfonitrilică P_3N_3 $(NH_2)_6$ cu 54,5% N şi 92% P_2O_5 prezintă speranţe certe.

Alte produse susceptibile să devină importante pentru anumite utilizări sînt azotatul de potasiu, fosfatul de magneziu şi fosfaţii metalo-amoniacali.

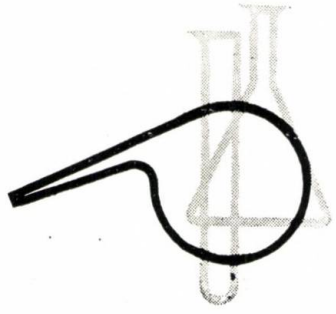
Pentru îngrăşămintele care vor fi cerute în următorii 30 de ani nu este suficient să ne gîndim numai la NPK. Aprovizionarea solului cu alte elemente nutritive necesare obţinerii unor randamente maxime poate fi în multe regiuni insuficientă. În viitor îngrăşămintele vor furniza Ca, Mg, S în acelaşi timp cu NPK şi, de asemenea, Mn, B, Cu, Fe, Zn şi Mo.

Eficacitatea îngrăşămintelor

Eficacitatea redusă a îngrăşămintelor cu azot nu poate fi acceptată la infinit. Se ştie că, în medie, culturile folosesc 50% din azotul aplicat şi adesea proporţia este chiar mai mică. Cercetări asidue sînt necesare atît asupra produselor, cît şi asupra modului de aplicare, pentru a putea fi depăşit acest impas. Pentru un randament de utilizare a azotului de 50%, înseamnă că, pentru a ajunge la un anumit rezultat, costul îngrăşămîntului este dublu faţă de cantitatea strict necesară.

Progrese importante se pot face în următoarele direcţii:

1. Stăpînirea controlului reacţiei NH_3 cu solul.
2. Oprirea descompunerii ureei.
3. Produse noi obţinute din reacţia P cu NH_3.
4. Urmărirea comportării plantelor la aplicarea îngrăşămintelor solide din avion.



CHIMIE FIZICĂ. CINETICĂ. CATALIZĂ

Cercetarea unor boruri, carburi şi nitruri cu privire la folosirea lor ca electrod indicator pentru măsurători potenţiometrice. Pentru a obţine informaţii asupra adecuării unor compuşi drept electrozi indicatori şi a constata eventuale corelaţii între proprietăţi şi structură cristalină, au fost studiate o serie de boruri, carburi, nitruri şi siliciuri ale unor metale de tranziţie, în soluţii acide de hexacianoferat, substanţele respective fiind folosite sub formă de electrozi membrană heterogeni, cu cauciuc siliconic, mai puţin ca electrozi omogeni obţinuţi prin topire sau sinterizare.

Pe baza datelor experimentale s-a stabilit că nu toate carburile, nitrurile, borurile şi siliciurile de metale tranziţionale sînt adecuate pentru a fi folosite drept electrozi indicatori în sisteme redox.

Pungor, E. şi Weser, A., Acta Chim. Acad. Sci. Hung. **61**, nr. 3, 1969, p. 241–255.

Folosirea analizei termice diferenţiale la studiul cineticii reacţiilor la presiune înaltă. Se expun principiile care stau la baza unui aparat care permite să se execute măsurători termo-analitice pînă la 2 500 atm şi 300°C. Pentru interpretarea datelor termodiferenţiale privind reacţiile complexe se iau în considerare două metode diferite. Prima se bazează pe determinarea directă a parametrului cinetic luînd ca punct de plecare, curbele de temperatură şi de transformare, iar cea de a doua, pe calcularea desfăşurării ulterioare a reacţiei determinate experimental.

Prin ambele metode se determină energiile de activare a reacţiilor parţiale care au loc la polimerizarea etilenei sub presiune înaltă.

Szabo, J. ş.a. Chem. Ing. Tech., **41**, nr. 18, sept. 1969, p. 1 007–1 014.

Studiu cinetic asupra adsorbţiei de hidrocarburi pe catalizator de nichel. Coeficienţii de adsorbţie determinaţi prin metodă cinetică, şi valorile termodinamice calculate din aceştia, pot da indicaţii valabile asupra naturii adsorbţiei pe o suprafaţă catalitic activă în timpul unei reacţii catalitice, precum şi asupra interacţiunii catalizator — substrat. A fost studiată, printr-o metodă cinetică adsorbţia etanului, benzenului şi ciclohexanului pe un catalizator de nichel. Coeficienţii de adsorbţie determinaţi experimental au indicat o interacţiune chimică între suprafaţă şi substrat. Căldurile de adsorbţie sînt relativ mici. Ele au permis calcularea valorilor pentru Q_{HNI}, Q_{CNI} şi Q_{ONI}. Din caracteristicile de adsorbţie s-au tras concluzii cu privire la natura stratului adsorbit.

Tétényi, P., Babernics, L. şi Schächter, K., Acta Chim., Acad. Sci. Hung., **61**, nr. 4, sept. 1969, p. 367–380.

Cinetica şi mecanismul formării molibdatului de plumb. În cazul amestecării la temperatură ambiantă a unui amestec uscat, echimolecular, de PbO şi MoO_3, intră în reacţie circa 10% din constituenţii amestecului. Reacţia poate fi accelerată prin frecarea amestecului, datorită deformării particulelor de oxizi, fenomen care duce la creşterea reactivităţii acestora. Începînd cu temperatura de circa 350°C, viteza reacţiei dintre PbO şi MoO_3 creşte considerabil, iar la 600°C, după un timp de contact de 3–4 ore, reacţia este practic totală. Energia aparentă de activare a reacţiei dintre PbO şi MoO_3 este de 74 000 joule/mol în intervalul de 370–475°C şi de 190 000 joule/mol în intervalul de 510–580°C. Reacţia de formare a $PbMoO_4$ se desfăşoară la suprafaţa particulelor de Pb, produsul format desprinzîndu-se apoi de pe miezul particulei, care reacţionează în continuare cu MoO_3, pe baza unor procese de difuziune superficială.

Kononiuk, I. F., Şnîp, V. A. şi Borisiuk, M. I., Neorgan. Materiali, **5**, nr. 8, aug. 1969, p. 1 422–1 425.

Cinetica oxidării bioxidului de sulf pe catalizatori de vanadiu rezistenţi la uzură. Gaze cu concentraţia ridicată în reactanţi (12,5–60% SO_2, 15–50% O_2) sînt oxidate la 500–600°C pe un catalizator rezistent la uzură, conţinînd 7,8% V_2O_5, 8,75% K_2O, cu suprafaţă specifică 12–15 m^2/g şi diametrul porilor 200–800 Å. Particulele de catalizator au un diametru de 0,2–0,32 mm. Se dă dependenţa gradului de oxidare a SO_2 în funcţie de încărcarea catalizatorului la diferite concentraţii iniţiale de SO_2 şi O_2 şi se calculează constantele de viteză corespunzătoare din datele experimentale. Datele cinetice obţinute sînt comparate cu diversele ecuaţii propuse în literatură, constatîndu-se cea mai mare concordanţă cu ecuaţia propusă de G. Boreskov (v. Boreskov G.K., Buianov, I. A. şi Ivanov, A. A. Kinetika i Kataliz, **8**, nr. 1, ian. 1967, p. 153).

Muhlenov, I. P., Malkiman, V. I. şi Kravkenko, E. A., J. Prikl. Him., **42**, nr. 9, sept. 1969, p. 1 931–1 939.

INGINERIE CHIMICĂ

Reactor cu agitare pneumatică. S-a cercetat procesul de precipitare al tereftalatului acid de potasiu din soluţii apoase de tereftalat de potasiu cu bioxid de carbon gazos, folosind un reactor simplu, într-o treaptă, cu funcţionare discontinuă. Rezultatele experimentale obţinute au servit pentru proiectarea unei instalaţii pilot pentru un reactor cu trei trepte, în urma funcţionării căreia a fost dedusă ecuaţia generalizată care descrie desfăşurarea reacţiilor în tipul de reactor studiat şi care permite proiectarea unor utilaje similare pentru diferite procese chimice.

Nebřensky, J., Kadlec, M., Přenosil, J. şi Ulbrecht, J. Chem. Průmysl, **19/44**, nr. 9, sept. 1969, p. 396–400.

Influenţa formării spumei asupra eficacităţii de rectificare a talerelor. Pentru a determina influenţa pe care o are formarea spumei asupra gradului de eficacitate al talerelor, pe un taler nestaţionar, s-a măsurat, folosind amestecuri de *n*-hexan şi benzen, randamentele individuale, atunci cînd în direcţia în care se făcea schimbul de masă, se produceau bule sau spumă. S-a stabilit că prin spumare se obţin randamente individuale superioare lui unu.

Acest rezultat este explicat cu ajutorul unui model la care se admite că lichidul conţinut în spumă nu se amestecă pe verticală.

Roetzel, W. Chem. Ingr. Tech., **41**, nr. 20, oct. 1969, p. 1 095–1 099.

COROZIUNE

Cazuri de degradare a utilajului chimic rezultate din coroziunea selectivă a oţelului austenitic inoxidabil. Coroziunea selectivă faţă de un anumit mediu corosiv se produce ori de cîte ori se naşte o diferenţă de potenţial faţă de unele „impurităţi" conţinute în oţel, fapt care se aplică şi la coroziunea intercristalină a oţelurilor austenitice din clasa crom-nichel.

Luînd în consideraţie cîteva cazuri de degradare la coroziune din industria chimică, se demonstrează că oţelurile austenitice inoxidabile, în condiţii severe, pot favoriza apariţia coroziunii atunci cînd reţeaua cristalină conţine faze şi zone mai puţin nobile din punct de vedere electrochimic.

Se examinează condiţiile în care poate avea loc coroziunea selectivă şi măsurile pentru remediere.

Horn, E. M. şi Günther, T. Chem. Ing. Tech. **41**, nr. 18, sept. 1969, p. 991–999.

Utilizarea naftenaţilor drept inhibitori de coroziune. În procesul de purificare de acizi naftenici a unor produse petroliere se obţin ca deşeu sărurile de sodiu ale acizilor naftenici, sub forma unei paste groase, uşor solubile în apă. S-a stabilit că acest deşeu constituie un inhibitor de coroziune eficient pentru oţelurile expuse la acţiunea apei, provocînd hidrofobizarea suprafeţelor metalice. În funcţie de temperatura mediului de coroziune şi de caracteristicile acestuia, adaosurile de naftenaţi pentru asigurarea protecţiei oţelurilor la acţiunea apei distilate şi a apei curente variază între 2 şi 11 g/l.

Novoşinskaia, N. S. şi Lapşina, N. F., Izv. Vissih. Ucebn. Zavedenii, Him. i Him. Tehnol., **12**, nr. 6, 1969, p. 831–834.

Proprietăţile pigmenţilor anticorosivi pe bază de cromat şi fosfat. Pigmenţii pe bază de cromat şi de fosfat prezintă calităţi anticorosive deosebit de valoroase. În cazul pigmenţilor pe bază de cromat, efectul anticorosiv se datoreşte punerii în libertate, în pelicula de vopsea, a ionilor de cromat într-o cantitate suficientă pentru a asigura stabilitatea la coroziune a metalelor, fără a influenţa celelalte caracteristici

tehnice ale acestora. Pigmenții pe bază de fosfat, în cazul utilizării unor lianți adecvați, formează o serie de produși secundari hidratați, care de asemenea se caracterizează printr-o mare eficiență anticorosivă.

Ruf, J., Werkstoffe Korrosion, **20**, nr. 10, oct. 1969, p. 861–869.

CHIMIA ANORGANICĂ

Prepararea și cristalochimia unor boruri și fosfuri refractare. Se trec în revistă metodele de preparare a borurilor și fosfurilor și se aprofundează în special sinteza directă din elemente. Se analizează, sub aspectul structurii, clasa compușilor de tip AlB_2 respectiv ReB_2, Mo_2B_5, W_2B_5, MoB_3, RuB_3, RuB_2 și $IrB_{1{\cdot}35}$.
În legătură cu fosfurile se discută sistemele binare și structura cristalelor diferitelor combinații.

Lundstrom, T., Arkiv för Kemi, **31**, nr. 3, 1969, p. 227–266.

Obținerea stanatului(II) de sodiu pentru băile de galvanizare. A fost pusă la punct o metodă originală, simplă, pentru obținerea stanatului (II) de sodiu cristalin, Na_2SnO_2, utilizat în galvanotehnică. Procedeul se bazează pe amestecarea simultană la temperaturi de 20–40°C, a unor soluții apoase de clorură de staniu (II), hidroxid de sodiu și perhidrol. Alimentarea reactorului de sinteză cu soluții arătate se face cu debite care să asigure următoarele raporturi volumare: 1 vol. soluție 50% $SnCl_2$; 1,1 vol. soluție 40% NaOH; 0,6 vol. soluție 30% H_2O_2. Circa 85% din stanatul (II) de sodiu format se separă din soluție prin cristalizare primară, iar restul se extrage fie prin evaporare, fie prin precipitare cu un amestec de alcool metilic și soluție 40% NaOH, în raport volumar de 3:1. Cristalele de Na_2SnO_2 se purifică ușor de cloruri prin tratare cu alcool metilic și soluție de NaOH.

Papageorgios, P., Rudy Metale Nieżelazne, **14**, nr. 9, sept. 1969, p. 549–551.

Mecanismul de reducere a sulfatului de sodiu cu hidrocarburi gazoase. A fost elaborat un procedeu de obținere a sulfurii de sodiu bazat pe reducerea sulfatului de sodiu solid cu hidrocarburi gazoase la temperaturi cuprinse între 650 și 730°C. Reacția are loc în două etape: în prima etapă, sulfatul de sodiu se reduce pînă la sulfit; în a doua etapă au loc paralel două reacții: a) disproporționarea sulfitului de sodiu cu formare de sulfat de sodiu și sulfură de sodiu, conform reacției $4Na_2SO_3 \rightarrow Na_2S + 3Na_2SO_4$, și b) reducerea, sulfitului pînă la sulfură. Procesul de descompunere a Na_2SO_4 cu hidrocarburi gazoase are loc mai intens decît procesul de descompunere termică în mediu inert, fapt care poate fi explicat prin rolul de catalizator al carbonului, depus pe material în urma descompunerii hidrocarburilor.

Kunin, V. T. și Kirillov, I. P., Izv. Vissih. Ucebn. Zavedenii. Him. i Him. Tehnol., **12**, nr. 6, 1969, p. 784–786.

INDUSTRIA ANORGANICĂ

Rolul presiunii și al temperaturii asupra procesului de oxidare catalitică a amoniacului. S-a cercetat procesul de oxidare catalitică a amoniacului cu oxigen din aer sub presiune, pe un catalizator de compoziția: 93% Pt, 3% Rh, 4% Pd, și s-au stabilit condițiile care asigură randamentele maxime în oxizi de azot. Creșterea treptată a presiunii de lucru pînă la 16 atm provoacă scăderea gradului de conversie, la presiuni mai mari decît această valoare, gradul de conversie rămînînd practic independent de presiune. Randamente de conversie ridicate (96–98%) se obțin la presiuni de ordinul a cîteva atmosfere (pînă la 6 atm) și la temperaturi ridicate (pînă la 1273°K). Timpul de contact optim variază, în funcție de presiune și temperatură, între 0,5 și $1{,}5 \cdot 10^{-4}$s.

Atroșcenco, V. I., Savencov, A. S. și Zasorin, A. P., Izv. Vissih. Ucebn. Zavedenii. Him. i Him. Tehnol., **12**, nr. 6, 1969, p. 787–789.

Fabricarea clorului prin electroliza acidului clorhidric rezidual. Cantitățile sporite de acid clorhidric rezidual rezultate în toate industriile chimice dezvoltate, ca urmare a dezvoltării producției derivaților clorurați, a făcut ca recuperarea clorului din acest produs secundar să fie de mare actualitate.
Principale procedee care concură la realizarea pe scară industrială de instalații sînt: oxidarea catalitică a acidului clorhidric cu aer sau oxigen (procedeul Deacon), oxidarea cu acid azotic în prezență de acid sulfuric, oxiclorurarea și electroliza acidului clorhidric rezidual.

Se descrie procedeul pe baza căruia urmează să se pună în funcțiune o instalație în R.D.G. prezentînd pe larg problemele care au trebuit să fie soluționate în legătură cu construcția electrozilor și a materialelor speciale pentru aceștia și celula de electroliză în ansamblu. Principalele caracteristici tehnologice sînt redate pe o schemă tehnologică.
Rentabilitatea economică a procedeului este în funcție de prețul energiei electrice și cantitatea de acid clorhidric rezidual disponibil.

Berndt, K. ș.a., Chem. Tech. (Berlin) **21**, nr. 10, oct. 1969, p. 607–610

Noi tipuri de celulă cu diafragmă pentru electroliza clorurii de sodiu. Principalele probleme legate de dezvoltarea celulelor de electroliză cu diafragmă, așa cum rezultă din analizele făcute de diferite foruri internaționale competente, sînt următoarele:
1) Realizarea unui consum specific de energie electrică de 2 500 kWh/t NaOH.
2) Realizarea unei concentrații de NaOH în cuvă, la un conținut cît mai redus de $NaClO_3$, în jurul a 120 g NaOH/l.
3) Reducerea în continuare a necesarului de spațiu, respectiv a suprafeței productive raportate la fiecare kA capacitate, în scopul reducerii investițiilor aferente.
4) Utilizarea unor celule de mare capacitate, în scopul reducerii investițiilor, personalului de exploatare și întreținere și creșterii productivității muncii.
Pornind de la aceste obiective, sînt descrise caracteristicile celulelor cu diafragmă de tipul 16/25/50 kA (densitate de curent 1 000 A/m²).
Verificarea funcționării celulelor respective în trei alternative au confirmat că principalii parametri (consum specific de energie, concentrația leșiei, temperatura etc.) au fost realizați cu succes. Se prezintă unele considerente economice privind dependența costurilor de producție de prețul energiei și densitatea de curent la care se lucrează.

Grunzig, G. ș.a., Chem. Tech. (Berlin), **21**, nr. 10, oct. 1969, p. 604–607.

METALE NEFEROASE ȘI RARE

Extracția molibdenului din soluții rezultate din prelucrarea hidrometalurgică a minereurilor prăjite de molibden. Pentru extracția molibdenului din soluții alcaline de molibdați cu un conținut de 0,2–10 g/l Mo, s-au utilizat amestecurile tehnice de amine alifatice terțiare (fracțiile C_7–C_9). Soluțiile se aduceau la $pH = 1$ prin adăugare de H_2SO_4 și apoi se supuneau extracției cu amine terțiare dizolvate în petrol și conținînd un adaos de tributilfosfat, la un raport fază organică: fază apoasă de 1:2. După o agitare timp de 3–5 minute și un timp de stratificare de 30 minute, extracția molibdenului în faza organică era de 99,9%. Reextracția s-a făcut cu o soluție de 15% NH_4OH, cu un randament de 99,3%. Din soluția amoniacală, cu un conținut de 200–220 g/l Mo, se obținea prin cristalizare paramolibdat de amoniu de calitatea I.

Skobeev, I. K., Sinakevici, A. S. și Bavdik, N. V., Țvetn. Metalli, **42**, nr. 9, sept. 1969, p. 77–79.

Reducerea sulfurilor metalice cu carbură de calciu. În cazul desulfurării zgurilor prin procedeul carbidotermic, sulfurile reacționează cu carbura de calciu conform reacției: $MeS + CaC_2 = Me + CaS + C_{grafit.}$ Pe baza acestei reacții s-au efectuat cercetări pe linia reducerii cu carbid a unei serii de sulfuri metalice. Reducerea Cu_2S are loc în condiții optime (randament 71,8%) la temperatura de 1 250°C, în timp de o oră. Pentru PbS, procesul începe la 600°C și se încheie practic total (randament 97,4%) după o oră, la 1 200°C. Reducerea ZnS are loc total (99–100%) la 1200°C, după un timp de 30–60 min. Pentru FeS, după 90 min., la 1 200°C, se obțin randamente de reducere de circa 80%. Intensitatea cu care au loc procesele de reducere descrește în ordinea următoare pentru diferite sulfuri: ZnS, PbS, FeS, Cu_2S.

Panfilov, P. F., Balgojin, S. A., Șumakov, V. V. și Ponomarev, V. D., Izv. Vissih Ucebnih Zavedenii, Țvetnaia Metallurghia, **12**, nr. 4, 1969, p. 22–24.

SUBSTANȚE PURE. SEMICONDUCTOARE

Obținerea cristalelor de sulfură de cadmiu din fază gazoasă. A fost elaborată o metodă de cristalizare a monocristalelor de CdS pe baza sintezei din elementele componente, în curent de gaz purtător. S-a stabilit că pentru creșterea unor cristale lamelare este necesar un raport Cd:S în faza gazoasă apropiat de valoarea 2:1. Factorii decisivi care condiționează procesul de creștere a monocristalelor și structura

cristalină a acestora sînt: raportul elementelor în faza gazoasă şi temperatura de cristalizare.

Bulah, B. M., Neorgan. Materiali, **5**, nr. 8, aug. 1969, p. 1 357–1 361.

Unele proprietăţi ale bromurii de cupru. Bromura de cupru, CuBr, este un analog izoelectronic al Ge, GaAs şi ZnSe, compuşi semiconductori utilizaţi de asemenea drept adsorbenţi şi catalizatori în reacţii de oxido-reducere. S-au determinat valorile conductibilităţii electrice, a conductibilităţii ionice şi a f.e.m. termice pentru cristalele de CuBr de diferite tipuri. S-a stabilit că o dată cu creşterea gradului de dispersie al materialului are loc o creştere a valorilor conductibilităţilor electrică şi ionică. Studiul proceselor de conductibilitate în funcţie de temperatură a arătat că în intervalul de la 20 pînă la 100°C probele de CuBr prezintă o conductibilitate de tip *p*, iar la temperaturi mai mari, o dată cu mărirea dimensiunilor cristalelor, are loc formarea unor bariere care modifică caracterul deplasării purtătorilor de sarcini.

Kirovscaia, I. A., Sviridova, R. A., Vorobieva, K. A., Ustalova, T. N. Mulikova, G. M. şi Beliavskaia, O. A., Neorgan. Materiali, **5**, nr. 8, aug. 1969, p. 1 354–1 356.

CHIMIE ORGANICĂ

N-Halogeno-1,2,4,-triazoli. Noi reactivi cu halogen pozitiv. 1,3-Diclor-1,2,4-triazol şi 1,3,5-tribrom-1,2,4,-triazol sînt agenţi de halogenare şi dehidrogenare deosebit de eficace. Sînt descrise halogenarea unor hidrocarburi în poziţia alilică; halogenarea unor hidrocarburi saturate în faza lichidă; halogenarea aldehidelor, respectiv azometinelor, la grupa carbonil; halogenarea eterilor; dehidrogenarea alcolilor, mercaptanilor şi aminelor; halogenarea aromaticelor în nucleu; clorurarea unor compuşi cu grupe —CH şi —NH acide; adiţia ionică şi radicalică la olefine.

Becker, H. G. O. şi alţii, Z. Chem., **9**, nr. 9, sept. 1969, p. 325–334.

Dimerizarea α-metilstirenului în prezenţa catalizatorilor alumino-cobalto-molibdenici. α-Metilstirenul este trecut la 150–350°C şi cu viteze volumare între 1 şi 5 h^{-1} peste catalizatori alumino-cobalto-molibdenici într-o instalaţie lucrînd în sistem continuu la 50 at. Reacţia are o viteză măsurabilă de la 175°C, dimerii reprezentînd 80% din catalizat la 250–300°C, şi scăzînd la temperaturi superioare. Produsul principal (52,5% din produşii superiori la 300°C şi 2h^{-1}, 60,5% la 300°C şi 1h^{-1}) este 1,1,3-trimetil-3-fenilindan. Cantitatea de cumen creşte pe măsura ridicării temperaturii, atingînd 11,9% la 350°C (la viteză volumară 1h^{-1}. Se presupune că el se formează pe baza hidrogenului rezultat din transformarea produşilor de polimerizare.

Epstein, A. B., Jarova, M. N. şi Berenţ, A. D., J. Prikl. Him., **42**, nr. 9, sept. 1969, p. 2 061–2 065.

Acidul hidroxamic. Sinteza acizilor *o*-alchilhidroxamici. În ultimii ani chimia carbodiimidelor a atras atenţia la numeroşi cercetători, deoarece aceste substanţe s-au dovedit de mare folos în sinteza unui număr mare de amide şi peptide simple. Pînă în prezent totuşi ele nu au fost utilizate decît sporadic la sinteza acizilor hidroxamici.

Autorii au stabilit că acizii *o*-alchilhidroxamici pot fi sintetizaţi cu randamente rezonabile prin condensarea alcoxiaminelor cu acizi carboxilici în prezenţa unor derivaţi ai carbodiimidelor.

Hearn, M. T. W. şi Ward, D. A. Aust. J. Chem., **22**, **8**, aug. 1969, p. 1 731–1 735.

Ftalocianine şi compuşi înrudiţi. I. Sinteza şi unele proprietăţi de tetrafenilftalocianinelor. Din clasa ftalocianinelor — substanţe cu importanţă tehnică crescîndă — se descrie prepararea tetra-4-fenilftalocianinei, a complecşilor ei cu Mg, Zn, Al, Ga, Pb, Nb, Mn, Fe, Co, Ni, Pd şi a complecşilor cu V a tetraftalocianinelor 4- şi 3-substituite cu *p*-tolil, *p*-clorfenil, *p*-bromfenil şi *o*-clorfenil. Randamentele variază între 25 şi 80%. Se studiază spectrele de absorbţie în domeniul vizibil şi în ultravioletul apropiat în diverşi dizolvanţi (clorbenzen, clornaftalină, triclorbenzen) — iar pentru complecşii ronadici, în clorbenzen. În comparaţie cu ftalocianinele nesubstituite, se constată o deplasare batocromă în spectrele electronice de absorbţie, atît în dizolvanţi organici cît şi în acid sulfuric concentrat. Stabilitatea în acid sulfuric depinde de natura atomului metalic central.

Mihalenko, S. A. şi Lukianţev, E. A., J. Obsc. Him., **39**, nr. 9, sept. 1969, p. 2 129–2 136.

Sinteza derivaţilor de uree şi studiul lor prin polarografie anodică. Prin reacţia aminelor aromatice substituite şi a aminelor alifatice cu oxid de carbon în prezenţă de sulf, la temperatura de 40°C şi la presiune de oxid de carbon de 70 at, în timp de reacţie 3 ore, se obţin — cu randamente între 40 şi 80%-uree substituite. Se descrie obţinerea N-dietilureei N′-substituite cu fenil, *p*-clorfenil, *p*-bromfenil, *p*-iodfenil, N-dimetilureei N′-substituite cu fenil şi *p*-clorfenil, 3,4-diclorfenil şi a bis-(*p*-clorfenil)-ureei. Se dau caracteristicile acestor substanţe. Pentru dozarea amestecurilor de uree se elaborează o metodă polarografică, în intervalul de concentraţii $5 \cdot 10^{-2}$ – $5 \cdot 10^{-4}$ m, cu eroare de ±3%. Se lucrează în soluţie de acetonitril, în prezenţă de $LiClO_4$, cu anod de Pt. Se dau potenţialele de semiundă pentru substanţele discutate, care au proprietăţi şi utilizări de ierbicide selective.

Romanova, I. B., Kutlukova, U. şi Penskaia, L. V., J. Obsc. Him., **39**, nr. 1, sept. 1969, p. 1 921–1 924.

Compuşi organo-borici cuaternari. Au fost sintetizaţi compuşi organo-borici cuaternari şi biscuaternari, cum şi sărurile lor alcaline, cărora li s-a studiat solubilitatea în apă.

S-a constatat că solubilitatea în apă a sărurilor alcaline depinde de caracterul hidrofob al liganzilor, care la rîndul lui depinde de mărimea acestora. În general, însă, sărurile alcaline sînt greu solubile în apă. Ele sînt stabile la descompunerea electrolitică atunci cînd diferenţa de electronegativitate între atomul central şi liganzi este mică şi cînd nu este posibilă mezomerie în liganzi.

Nenning, P. şi Holzapfel, H., Acta Chim. Acad. Sci. Hung., **61**, (4), p. 421–427.

Sinteza în hidrocarburi a eteraţilor compuşilor organo-aluminici. S-a elaborat o nouă metodă de obţinere a eteraţilor compuşilor organo-aluminici direct în hidrocarbură. Reacţia are loc prin contactarea aliajului aluminiu-magneziu cu halogenura (bromură, iodură) de alchil în hidrocarburi (*n*-octan, *n*-heptan), în prezenţa eterului respectiv. Se lucrează între 70 şi 115°C, după natura substanţelor, cu randamente de 64–92%. Se descrie obţinerea unui număr de 14 eteraţi, alchilii de aluminiu fiind Et_3Al, Et_2AlBr, Et_2AlJ, iar esterii, anisol, fenetol, difenileter, ciclohexiletileter. Se studiază influenţa temperaturii, a dispersiei metalului etc.

Mardikin, V. P. şi Gaponik, P. N., Izv. Vîsşih. Ucebnîh. Zavedenii., Him. i Him. Tehn., **12**, nr. 7, sept. 1969, p. 963–966.

INDUSTRIE ORGANICĂ

Modelarea matematică a clorurării metanului. Sub aspect pur teoretic, se stabilesc două sisteme, fiecare conţinînd şase ecuaţii diferenţiale care pot fi rezolvate pe un calculator obişnuit digital în cîteva minute. Algoritmul respectiv poate fi formulat în limbajul ALGOL.

Datele experimentale au fost obţinute dintr-o instalaţie industrială, prin măsurarea, cu ajutorul cromatografelor, a compoziţiei gazelor la intrarea şi ieşirea din reactor.

Ca variabile principale intră în consideraţie: cantităţile de metan, clorură de metil şi clor, temperaturile de intrare şi ieşire, timpul de reacţie în reactor.

Pentru fiecare component care părăseşte reactorul se stabileşte o funcţie pătratică cu cinci variabile independente de forma: $Y_{0A} \cdot Y_{1A} \cdot Y_{2A} \cdot Y_{3A} \cdot Y_{4A} = f(ClY_{1E}, T_A, T_E, t)$, în care Y_{iA} este concentraţia molară a metanului, clorurii de metil, clorurii de metilen, cloroformului şi tetraclorurii de carbon la ieşirea din reactor; Cl — concentraţia molară în clor, Y_{iE} — concentraţia clorurii de metil la intrarea în reactor; T_i — temperatura la intrare şi ieşire; t — durata.

În baza rezultatelor obţinute pe această procedură de calcul se analizează: compoziţia gazelor brute de reacţie ca funcţie de consumul de clor şi reciclarea clorurii de metil, calculul temperaturii în timpul reacţiei ca funcţie de temperatura de intrare etc.

Lieppert, S. şi Vogel, G., Chem. Tech. (Berlin), **21**, nr. 10, oct. 1969, p. 618–621.

Noul catalizator BASF pentru obţinerea anhidridei ftalice din *o*-xilen. A fost pus la punct un nou catalizator de înaltă selectivitate şi productivitate pentru oxidarea *o*-xilenului la anhidridă ftalică. Stratul activ conţine 2–15% V_2O_5, cocatalizator fiind TiO_2. Suportul constă din bile de porţelan, carbură de siliciu, silicat de magneziu etc., cu diametre mari, de 6–12 mm, ducînd la căderi de presiune mai reduse. Datorită

conținutului redus de V_2O_5, sub 1% față de masa totală a catalizatorului, un reactor de 10 000 țevi are sub 100 kg V_2O_5. Aderența stratului activ la suport se realizează prin încălzire la 200°C. Se dau indicații despre influența diametrului catalizatorului, încărcării cu aer, vitezei gazelor asupra desfășurării reacției și despre profilul de temperatură în stratul catalitic. Se dă schema instalației industriale (1 200 t/lună, reactor cu 10 000 țevi) pe care a fost verificat catalizatorul. Este în curs de realizare o instalație de 2 500 t/lună.

Friedrichsen, W., Chem. Ing. Tech., **41**, nr. 17, sept. 1969, p. 967–970.

Fabricarea formaldehidei din metanol la BASF. Sînt discutate unele aspecte ale obținerii formaldehidei prin dehidrogenarea oxidativă a metanolului într-o instalație industrială aparținînd firmei BASF. Instalația are o capacitate de circa 750 t/zi și conteză ca cea mai mare din lume. Se lucrează la 600–700°C, pe un catalizator de cristale de argint, metanolul fiind practic total convertit într-o singură trecere. Reactoarele au capacitatea de 150 t/zi și sînt în construcții reactoare de 200 t/zi. Temperatura de reacție – factorul principal pentru controlul reacției adiabatice – se reglează cu ± 5°C prin cantitatea de aer introdusă la reacție. Se discută influența acestui factor, a încărcării catalizatorului, a vitezei de răcire a gazelor și a adaosului de apă asupra randamentelor, consumurile specifice sînt de 1,22 t/t metanol, 1,1 — 1,4 t/t condensat sau apă deionizată, 60 kWh și 45 m^3/t apă de răcire (15°C). Viața catalizatorului atinge 2–4 luni și catalizatorul uzat se regenerează electrolitic. O parte din formaldehidă este absorbită în soluții de uree și este folosită direct la obținerea condensatelor.

Sperber, H. Chem. Ing. Tech., **41**, nr. 17, sept. 1969, p. 962–966.

Medicamentele viitorului. Principala greutate pe care o întîmpină cercetătorul în domeniul sintezei de noi substanțe în industria medicamentelor o reprezintă cunoștințele limitate încă și în prezent, asupra legăturii dintre structura chimică și activitatea biologică a lor.

Pornind de la aceste premize, autorul caută să contureze principalele preocupări ale cercetării în industria de medicamente, precum și liniile abordate în sintetizarea de noi substanțe cu acțiune specifică biologică.

Domeniile în care se anticipează realizări mai importante sînt medicamentele cardiovasculare, medicamente împotriva artritei, alergiilor, inflamațiilor gastrointestinale, medicamente pentru tratarea sistemului nervos central, cancerului și maladiilor virotice etc.

În încheiere se arată importanța biosintezei și se trec în revistă cîteva exemple care demonstrează posibilitățile pe care le oferă schimbările structurilor moleculare.

Boque, Y. J., J. Chem. Education, **46**, nr. 8, aug. 1969, p. 468–475.

PETROCHIMIE

Intensificarea dehidrogenării etilbenzenului la stiren în reactoare adiabatice. Dehidrogenarea etilbenzenului la stiren (realizată industrial în reactoare catalitice adiabatice la 580–630°C, cu amestecare cu vapori de apă supraîncălziți la 710–730°C și în cantitate de 2,6–3,6 kg/kg etilbenzen) este modelată într-un reactor de cuarț de 120 mm lungime și 13 mm diametru. Se studiază influența temperaturii inițiale a etilbenzenului (480–600°C) și a vaporilor de apă (730–830°C), cu timpi de amestecare 0,1–0,2 s, și influența temperaturii de amestecare asupra conversiei etilbenzenului. La temperaturi sub 620°C, descompunerea etilbenzenului la benzen este neînsemnată. Din datele prezentate rezultă că se pot obține conversiile actuale (40–42%) la raporturi abur: etilbenzen de 2:1, fără modificarea selectivității, ridicînd cu circa 50°C temperatura vaporilor de apă. La raport 3:1, cu vapori de apă de 735–760°C se pot atinge conversii de 60%; deși amestecul de reacție are 700°C după zona de cataliză, descompunerea termică este redusă. Se dă schema unui reactor de precontactare.

Berdutin, A. I., Terehin, R. M. și Iukelson, I. I., Him. Promîsl., nr. 9, sept. 1969, p. 662–665.

SUBSTANȚE FITOFARMACEUTICE

Un nou insecticid organofosforic – metilnitrofos . Prin condensarea, cu 84–90% randament, a metilnitrofenoxidului de sodiu cu dimetilclortiofosfat (intermediar în fabricarea altor insecticide organofosforice) se obține metilnitrofosul, un insecticid organofosforic cu $LD_{50} = 700$ (pentru șoareci albi), mult mai puțin toxic pentru animale cu sînge cald decît alte insecticide. Produsul tehnic constă din amestecul izomerilor 0,0-dimetil-0-(4-nitro-3-metilfenil) tiofosfat (circa 70%) și 0,0-dimetil-0-(6-nitro-3-metilfenil) tiofosfat. Metilnitrofenolul se obține, cu randament de 87–90%, prin nitrarea *p*-crezolului în acid acetic. Se descriu proprietățile fizice (solubilități) și chimice (timp de înjumătățire prin hidroliză funcție de *p*H, reacția cu alchilaminele), precum și metodele analitice (dozare polarografică).

Mandelbaum, I. A., Bakanova, Z. M., Pilmenstein, I. A. Supin, G. S. și Melnikov, N. N., Him. Promîsl., nr. 9, sept. 1969, p. 659–662.

DIVERSE

Calorimetria continuă a titrajului (aplicații). Utilizările cunoscute pînă în prezent a acestei metode se extind de la determinarea entalpiilor de reacție în mediu apos și neapos pînă la determinarea tuturor datelor termodinamice ale reacțiilor în echilibru și calorimetria continuă a amestecurilor.

Se prezintă posibilitățile pe care le oferă calorimetria continuă a titrajului, cum se poate aplica în combinație cu alte metode utilizate în fizică, care sînt avantajele și limitele sale etc.

Becker, F., Chem. Ing. Tech., **41**, nr. 20, oct. 1969, p. 1105–1110.

Tipuri de flacără cu jet dirijat. În flăcările obișnuite, combustibilul și oxidantul se amestecă, îndată după ieșirea din duza arzătorului, producîndu-se un schimb intens de masă și impuls în zona respectivă. Durata necesară pentru ca aceste schimburi în regim turbulent să aibe loc este în cazul focarelor industriale, destul de mare, ceea ce reduce mult din timpul în care poate avea loc reacția chimică. Practic, arderea este dirijată de amestecarea mecanică, zona cu densitatea cea mai mare de reacție corespunzînd amestecului stoichiometric.

La rîndul lor, flăcările de difuziune care se întîlnesc în practica curentă pot fi grupate în: flăcări cu jet unic, flăcări cu dublu jet concentric și flăcări cu jet giratoriu. Descrierea amestecului cu ajutorul legilor de similitudine a jeturilor turbulente, permite să se măsoare sistematic influența condițiilor inițiale existente în arzător asupra zonelor din aval.

Teoria similitudinii furnizează, într-o măsură mai limitată, date privind direcția flăcării într-un focar limitat.

Eickhoff, H. și Lenze, B., Chem. Ing. Tech. **41**,nr. 20. oct. 1969, p. 1095–1099.

Întîrzierea emisiei de cripton și xenon prin adsorbție. Se studiază adsorbția criptonului și xenonului, la presiuni parțiale reduse și temperatură normală, pe cărbune activ. Ca agent de antrenare se folosește aerul. La un conținut de apă constant în acest aer și în cărbunele activ, se obțin datele de calcul pentru decontaminarea aerului care părăsește reactoarele nucleare.

O astfel de instalație, la care aerul este decontaminat pînă la dispariția totală a activității a fost construită în cadrul centralei nucleare Kahl/Main.

Bruck, H., Chem. Ing. Tech. **41**, nr. 19, oct. 1969, p. 1046–1050.

REVISTA DE CHIMIE, organ al Ministerului Industriei Chimice și al Consiliului Național al Inginerilor și Tehnicienilor din Republica Socialistă România (C.N.I.T.). Revista este editată de Centrul de documentare al industriei chimice și petroliere. Redacția: București, Bd. N. Bălcescu nr. 16, Sectorul I, telefon 16.78.78. Abonamentele pentru biblioteci, cabinetele tehnice, individuale se pot achita în numerar sau în contul nostru de virament: Centrul de documentare al industriei chimice și petroliere, telefon 14.72.10/176, Bd. N. Bălcescu nr. 16, cont 640–301–14, Banca Națională a Republicii Socialiste România. Filiala Sector I, București. Tarif pentru întreprinderi: lei 160 anual. Tarif pentru abonamentele individuale: lei 30 anual. Prețul unui exemplar: lei 8.

Taxele poștale plătite în numerar conform aprobării D.G.P. nr. 10/50/1968.
Tiparul executat la Întreprinderea poligrafică « ARTA GRAFICĂ », Calea Șerban Vodă nr. 133–135, București

Index 43404

CENTRALA DE ÎNGRĂŞĂMINTE CHIMICE FĂGĂRAŞ

COMBINATUL CHIMIC FĂGĂRAŞ

livrează:

AZOTAT DE SODIU

STAS 6030/1959

Utilizat în industria alimentară, siderurgică, textilă, sticlărie etc.

ACID SULFURIC REZIDUAL

Concentraţia 68—73%

Se poate folosi la fabricarea îngrăşămintelor fosfatice.

SULFAT DE SODIU TEHNIC

din recuperări

N.I. 3667/1966

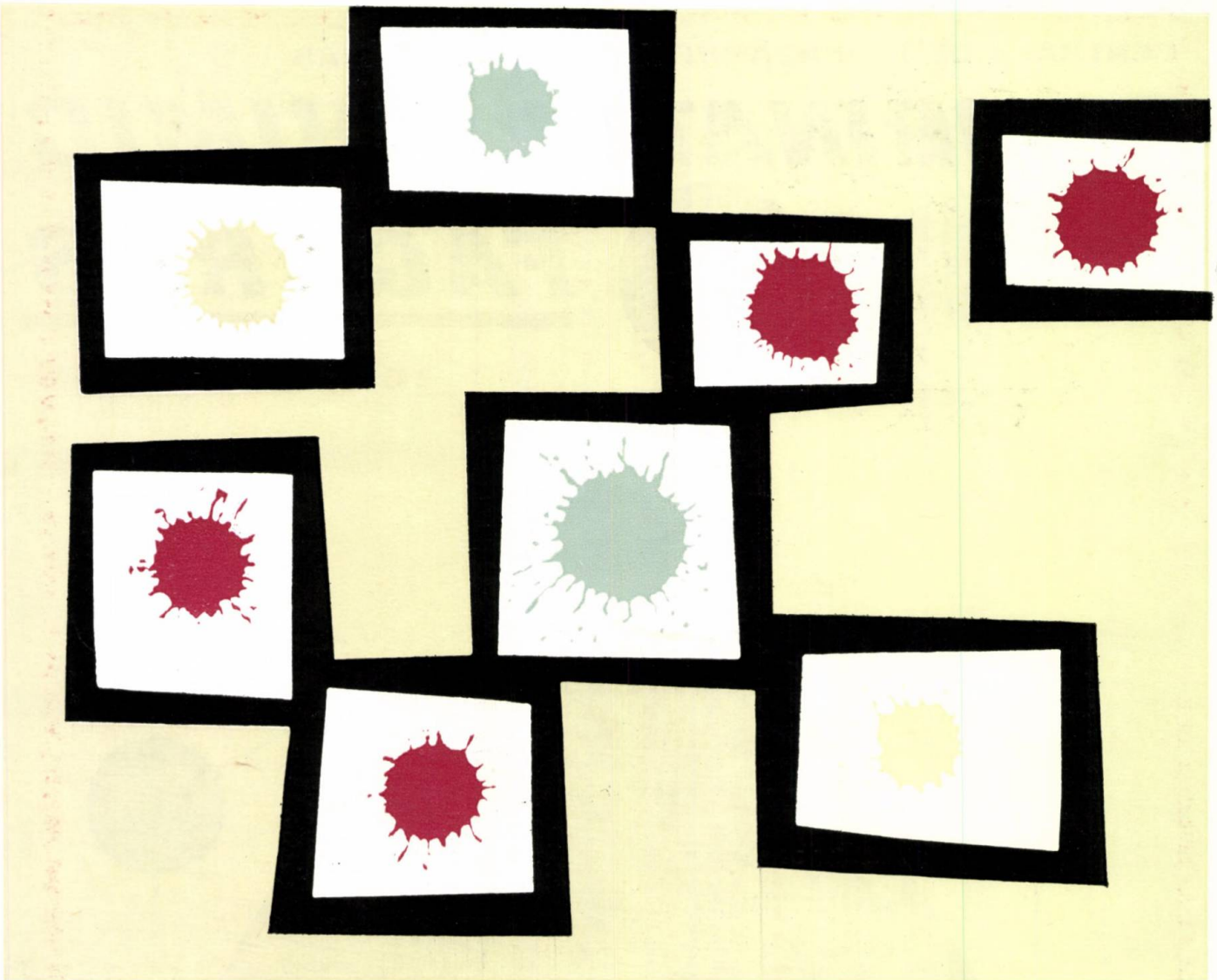
Utilizat în industria hîrtiei şi celulozei şi în obţinerea sulfurii de sodiu.

AMINOPLAST PRAF

N.I. 783/1963

Utilizat pentru presarea diferitelor obiecte de larg consum (tăvi, savoniere, farfurii etc.).

COLOROM CODLEA



CENTRALA INDUSTRIALĂ
DE MEDICAMENTE ȘI COLORANȚI
UZINA CHIMICĂ „COLOROM"—CODLEA

PRODUCE :

COLORANȚI
pentru industria de textile, pielărie, hîrtie

PIGMENȚI
pentru mase plastice, lacuri și cerneluri

PRODUSE INTERMEDIARE

HÎRTIE HELIOGRAFICĂ

PRODUSE
ajutătoare pentru industria de cauciuc

COLOROM CODLEA

Produsele noastre se fabrică în instalații moderne cu cele mai pure materii prime și pot satisface cele mai exigente cerințe în aplicarea la sistemul dvs. de vopsire.

UZINA **Policolor** BUCUREȘTI

Bd. Ion Șulea nr. 309, ✧ Sectorul IV. ✧ Telefon 22.02.20. ✧ Telex: 456

PRODUCE:

(după licența STOLL)

- GRUNDURI SOLUBILE ÎN APĂ, Aplicabile prin procedeul:
— imersie — flow-coating — stropire
- EMAILURI CU USCARE LA CUPTOR
— Pentru acoperirea suprafețelor metalice, autoturisme, electromotoare, aparate de uz casnic, autobuze, autocamioane, autoturisme etc.
- VOPSELE PENTRU CONSTRUCȚII
— Pentru finisarea construcțiilor de zidărie în interior și exterior.
- RĂȘINI POLIESTERICE NESATURATE
— Pentru lacuri de mobilă și pentru prelucrare în industria maselor plastice.

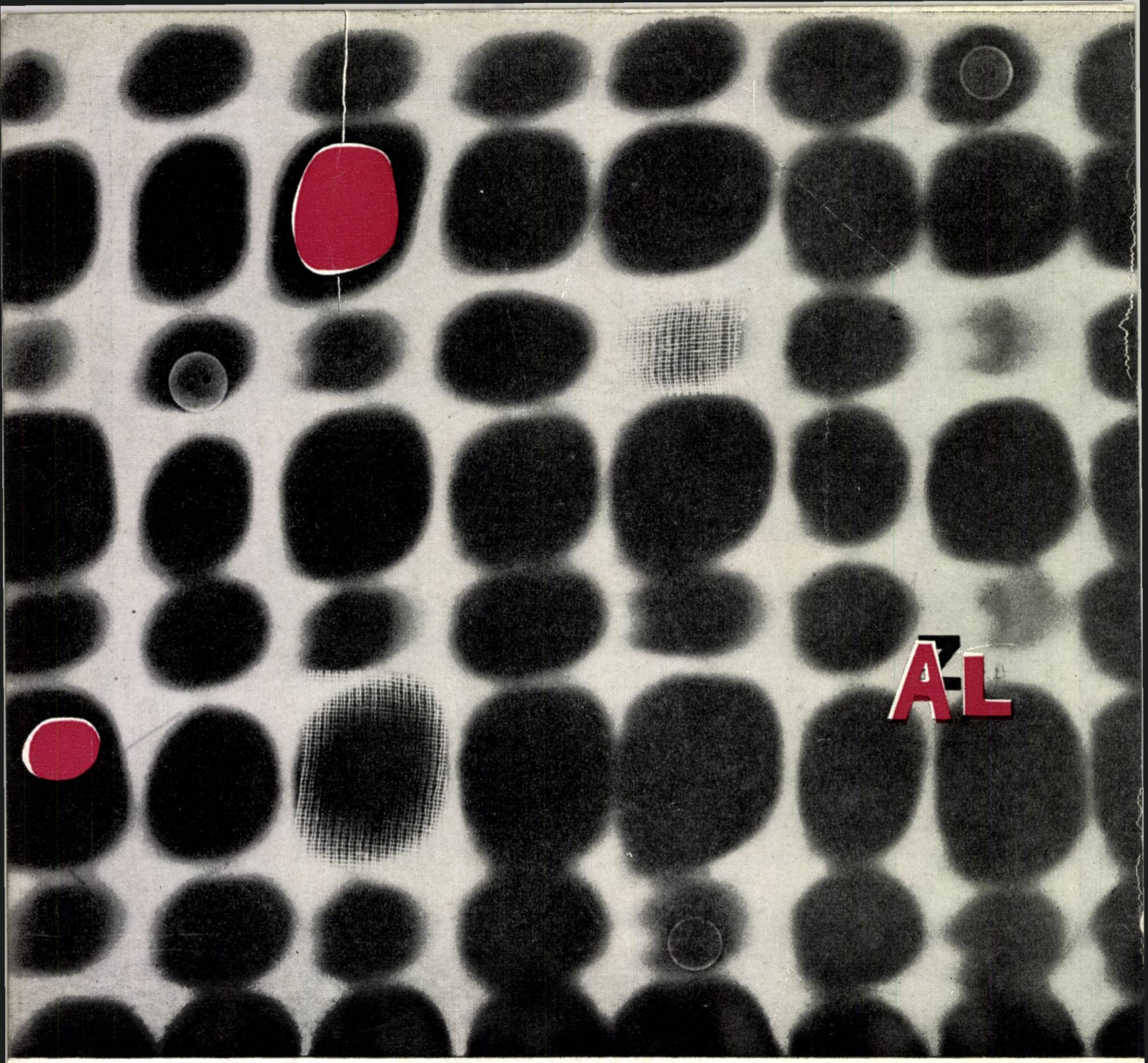
CERNELURI

POLIGRAFICE

(după licența)

LORILLEUX-LEFRANC

GRUPUL INDUSTRIAL DE LACURI ȘI VOPSELE



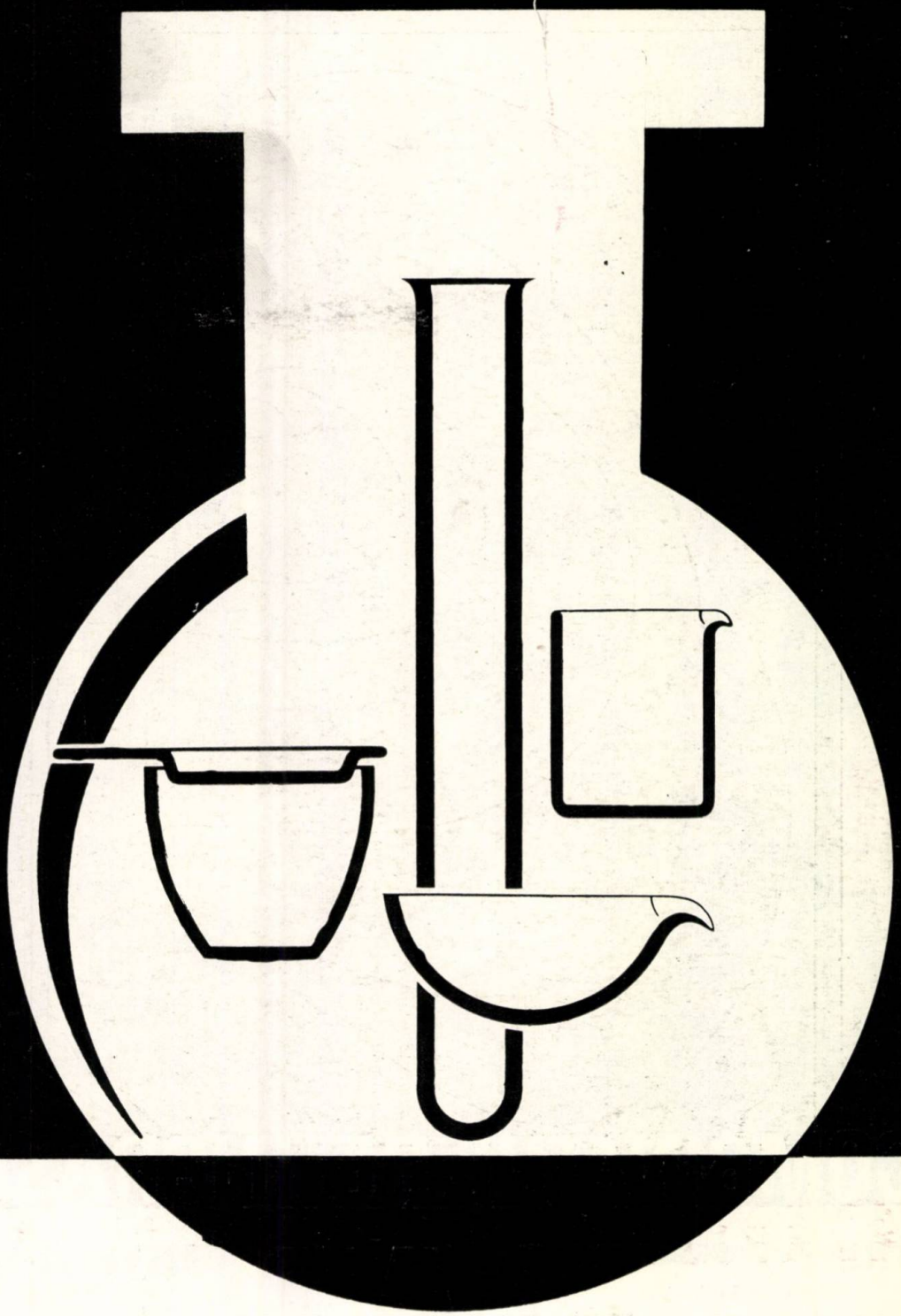
COMBINATUL CHIMIC

Craiova

produce:

- OXIGEN TEHNIC :
  tip 99 min. 99% vol. oxigen
  tip 98 min. 98% vol. oxigen
  tip 97 min. 97% vol. oxigen
- AZOT COMPRIMAT :
  calitatea I — min. 99,8% vol. azot
  calitatea II — min. 97,5% vol. azot
- AZOTAT DE AMONIU :
  îngrășământ agricol granulat, conținut în azot : min. 34,5%
  umiditate max. 1%
- AMONIAC TEHNIC :
  calitatea I — min. 99,8% amoniac
  calitatea II — min. 99,6% amoniac
- APE AMONIACALE :
  tip 25 — min. 25% amoniac
  tip 20 — min. 20% amoniac
- UREE GRANULATĂ ÎNGRĂȘĂMÎNT
  tip I min. 46% azotat
- UREE FURAJERĂ
  tip II min. 46% azot
- UREE TEHNICĂ
  tip III 46% azot
- CATALIZATOR pentru sinteza amoniacului pe bază de fier cu adaosuri de promotori : Al_2O_3, K_2O, CaO și SiO_2
- CATALIZATOR pentru conversia oxidului de carbon pe bază de fier promotat cu oxid de crom
- CATALIZATOR pentru conversia metanului pe bază de nichel pe suport de aluminiu

Glas Keramik



REALIZĂRILE NOASTRE — ÎN AVANTAJUL DUMNEAVOASTRĂ

Automatele înlesnesc munca în multe domenii. Totuşi în industria articolelor de sticlă pentru laboratoare, munca manuală nu poate fi înlocuită de maşini. Meşterii noştri cu o înaltă calificare realizează pe baza unei tradiţii îndelungate, produse de calitate superioară din cuarţ, care şi-au cucerit un loc de frunte pe plan mondial.

Cele mai importante avantaje pe care le prezintă articolele noastre din cuarţ sînt :

—Rezistenţa la solicitare termică continuă pînă la 1 100°C

—Insensibilitate faţă de schimbări extreme de temperatură

Nu rămîn urme la efectuarea unor operaţii cu majoritatea acizilor concentraţi.

Garantăm pentru calitatea întregului nostru program de livrare.

AHB GLASS/KERAMIK
WERBUNG UND MASSEN

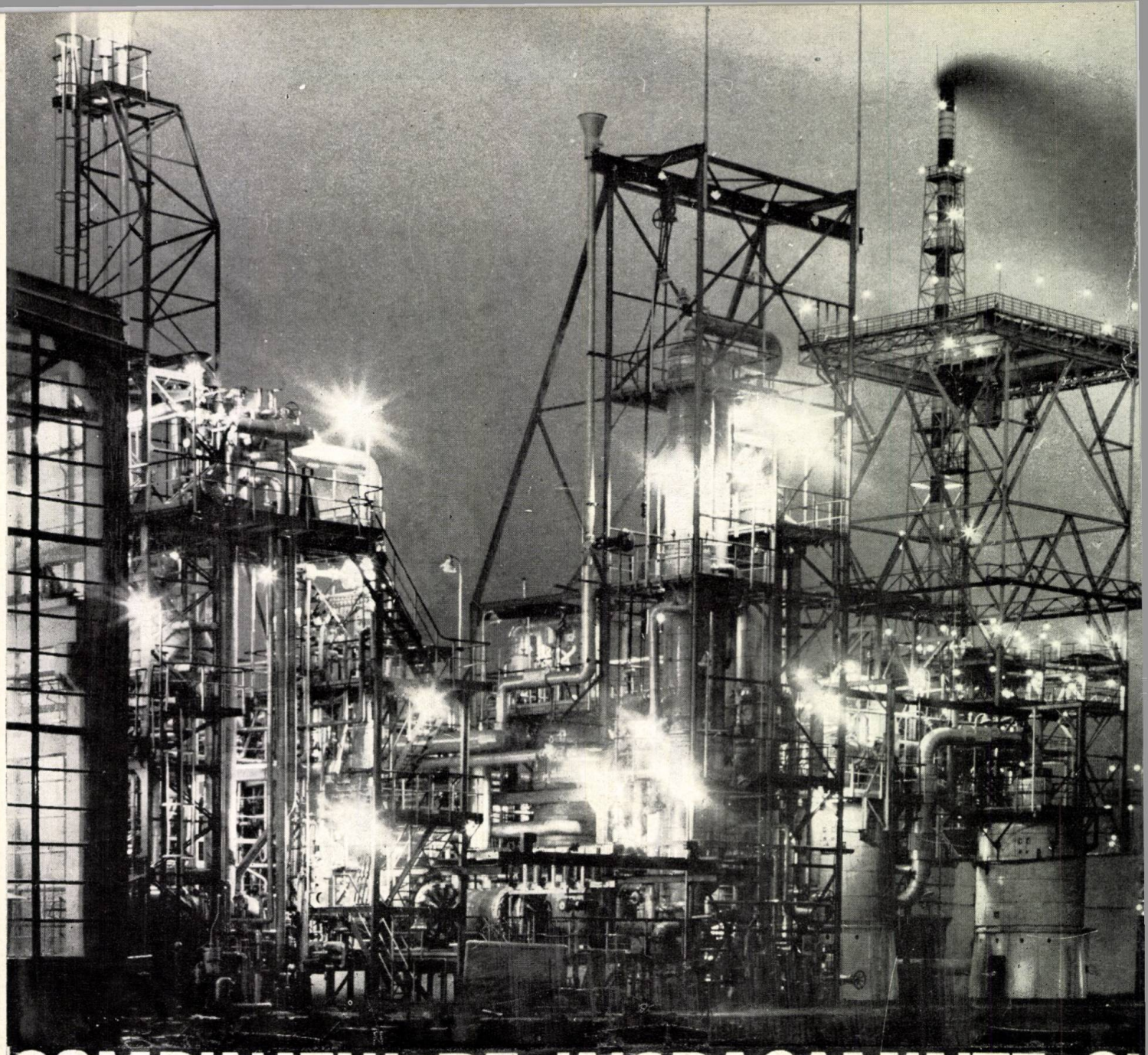
108 BERLIN, Kronenstrasse 19—19 A
REPUBLICA DEMOCRATĂ GERMANĂ

Vă rugăm să ne trimiteţi material informativ detaliat.

Numele / Firma .....

Adresa .....

PUBLICOM



COMBINATUL DE INGRASAMINTE CU

CENTRALA

INDUSTRIALĂ

DE ÎNGRĂȘĂMINTE

CHIMICE

FĂGĂRAȘ

AZOT

TG.MUREȘ

PRODUCE
ȘI LIVREAZĂ :

- azotat de amoniu îngrășământ neaglomerabil cu un conținut de azot total min 33,5%
- amoniac tehnic
- oxigen tehnic

Str. Gh. Doja nr. 300 • Telefon: 5614—5620 • Adresa telegrafică : AZOMUREȘ • Telex: 035—246

RALA INDUSTRIALĂ DE MEDICAMENTE ŞI COLORANŢI
BRICA DE MEDICAMENTE

BIOFARM

Bd. Ilie Pintilie 40—42
București
Telef. 11.38.16

Oferă:

HIPNOGAL
—SIROP—

Conține 10% tricloretil fosfat monosodic.
Este un sedativ și hipnotic, nebarbituric, bine tolerat de organism.

DECADERM
—SOLUȚIE—

Conține 0,5 % clorură de decametilen-bis-4-aminochinaldină. Este un produs cu o puternică acțiune antibacteriană și antifungică. Sinergic cu antibioticele.

LAVODERM D

Conține 0,5 % izooctilfenol polietoxilat și 0,1 % Bromură de cetil—piridiniu.
Produsul este o soluție vîscoasă sau o pastă de culoare gălbuie, se recomandă pentru îndepărtarea de pe piele a unor impurități, ca: pulveri minerale sau vegetale, funingine, var, uleiuri, rugină, pulveri radioactive.

SILODERM FILM TIP 3 și
SILODERM FILM TIP 7

Ambele produse au la bază clorură de aluminiu ca substanță bactericidă; glicerina ca agent de plastifiere și (O P 10) ca agent de udare.

PROTECTODERM L_i

Loțiune hidroalcoolică, utilizată în prevenirea dermatozelor profesionale.

NAPOSIN
SOLUȚIE BUVABILĂ

Conține 0,02 g metandrostenolonper flacon. Indicat în astenii, stări caşetice, perioadă de convalescență, infecții acute și cronice cu denutriție, insuficiență renală etc.

NEOXAZOL

Suspensie orală pentru uz pediatric.
Conține 10 % Solfizol.

VERMIGAL

Suspensie orală.
Conține 250 mg pamoat de pirviniu per flacon de 25 ml.

DE CE RAIMONDI?

PENTRU CĂ

prin experiența noastră de peste 40 de ani, ne-am specializat în domeniul construcției de supape.

PENTRU CĂ

datorită nivelului calitativ superior; este greu să se găsească supape mai bune pe piață.

PENTRU CĂ

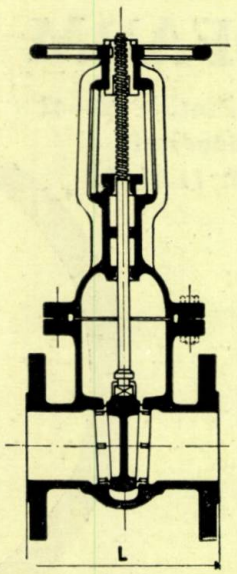
avem o gamă largă de produse, care cuprind vane de pînă la 60 țoli conform normelor ASA, API, UNI și DIN, precum și supape fluture de pînă la 3 m. (Cereți cataloagele noastre complete aduse la zi). prin organizarea noastră eficientă putem examina și rezolva cu ușurință toate problemele Dvs.

PENTRU CĂ

prin termenele noastre de livrare foarte scurte, vă putem garanta că toate supapele de uz curent se află pregătite în depozit.

PENTRU CĂ

prin prețurile noastre vă putem prezenta oferte capabile să facă față oricărei concurențe



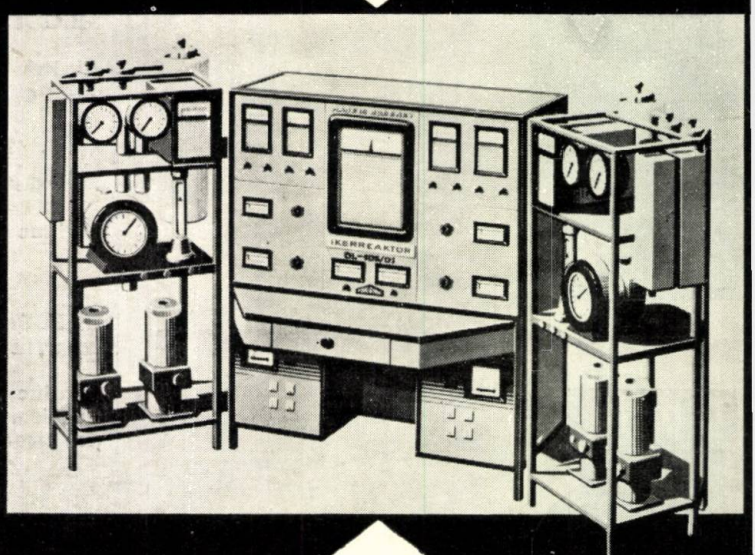
VIZITAȚI-NE!

Veți găsi 700 de persoane la dispoziția Dvs.

OFFICINE FONDERIE
CARLO RAIMONDI 8C. ș.a.
20145 Milano — Via Prati, 9 — ITALIA

Publicom 8 U

UNIC ȘI INDISPENSABIL ÎN INDUSTRIA PETROLIERĂ, INDUSTRIA CHIMICĂ ORGANICĂ ȘI PETROCHIMIE, DUBLUL REACTOR DE TIPUL OL-105



permite:

- experimentarea tehnologiei reacțiilor;
- elaborarea de noi procedee;
- reglarea parametrilor optimi,

în două sisteme de reactoare independente, la scară de laborator, la o presiune de 100 sau 250 atm și o temperatură maximă de 600°C.

La cerere oferim prospecte detaliate!

Exportator: METRIMPEX

Société Hongroise pour le Commerce Extérieur d'Instruments Budapest 62, B.P. 202, Hongrie
Adresa telegrafică: INSTRUMENT BUDAPEST Telex: 677

combinatul chimic

Tîrnăveni

● PRODUSE CHIMICE :

Carbură de calciu (carbit) • Bicromat de sodiu • Sulfat de aluminiu • Oxid de zinc cal. I și II • Acid sulfuric tip D • Sodă caustică soluție • Policlorură de vinil tip E • Acid clorhidric • Hipoclorit de sodiu • Clorură de calciu calcinată • Sulfat de sodiu anhidru • Oxigen comprimat • Azot comprimat • Alaun de amoniu • Sulfoaluminat de calciu • Sulfat de sodiu farmaceutic

● PRODUSE CERAMICE

Plăci de faianță : albe și colorate
Gresie ceramică antiacidă
Inele Rasching

Plăci pentru pardoseală gri și roșii
Cărămizi antiacide
Articole speciale

GRUPUL INDUSTRIAL DE CHIMIE TÎRNĂVENI

Produse chimice organice furnizate de I.C.I. pentru industria materialelor plastice, vopselelor, industria farmaceutică, chimia fină, alimentaţia animalelor, industria petrolului, petrochimie şi alte industrii.

Substanţe antioxidante "Topanol"

Metilamine, etilamine şi derivaţi

Mediu pentru transfer de căldură "Thermex"

Alcooli plastifianţi

„Aromasol" H (solvent aromatic)

Butanoli

Octilfenol şi terbutol

Dimetilformamidă

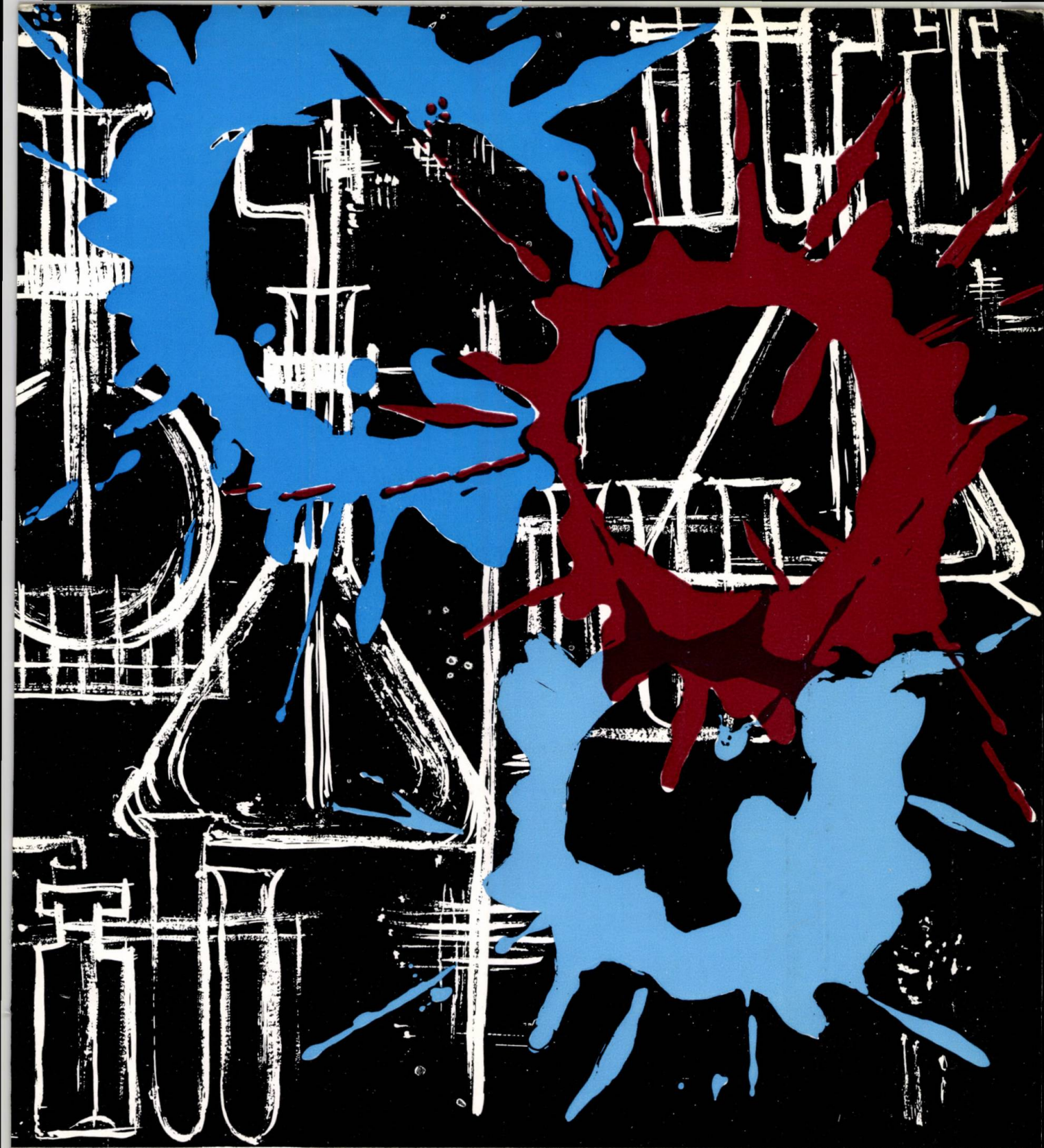
Oxid difenil

3 M6B şi 3 M 46 B

Informaţii suplimentare puteţi obţine de la:
Imperial Chemical Industries Limited
Heavy Organic Chemicals Division
Billingham Teesside, ENGLAND

Adăugaţi numărul de referinţă HH 28

PUBLICOM



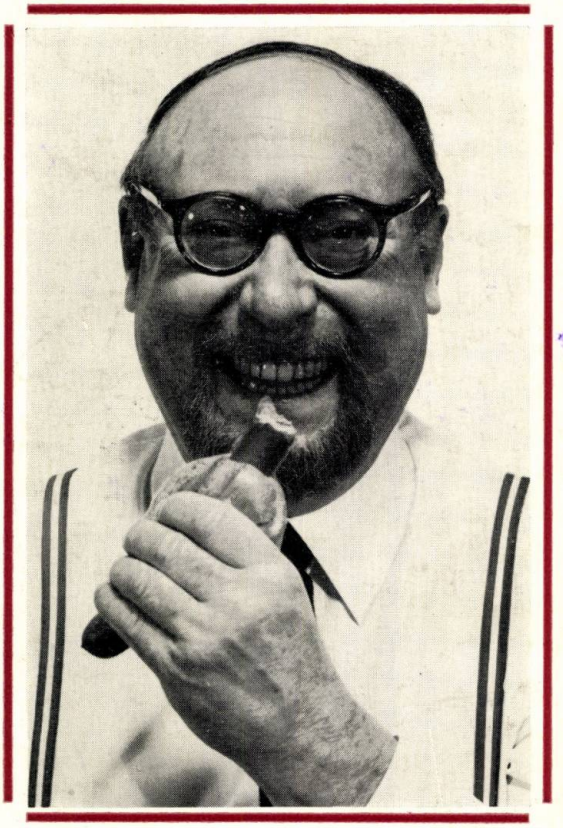
Combinatul Chimic Rîmnicu Vîlcea

CENTRALA INDUSTRIALĂ DE PETROCHIMIE PITEȘTI

PRODUCE:

- clor
- acid clorhidric
- sodă caustică
- butanol
- izobutanol
- 2-etilhexanol
- policlorură de vinil
- lindan

Noi dăm vieții picanteria necesară.



Iată un cârnat. El îl savurează. Dar noi? Aportul nostru constă în piperul, sărurile, usturoiul, gustul de ceapă, care intră în compoziția lui. Datorită nouă cârnatul este atât de picant.

Prin noi cârnații capătă acea savoare picantă.

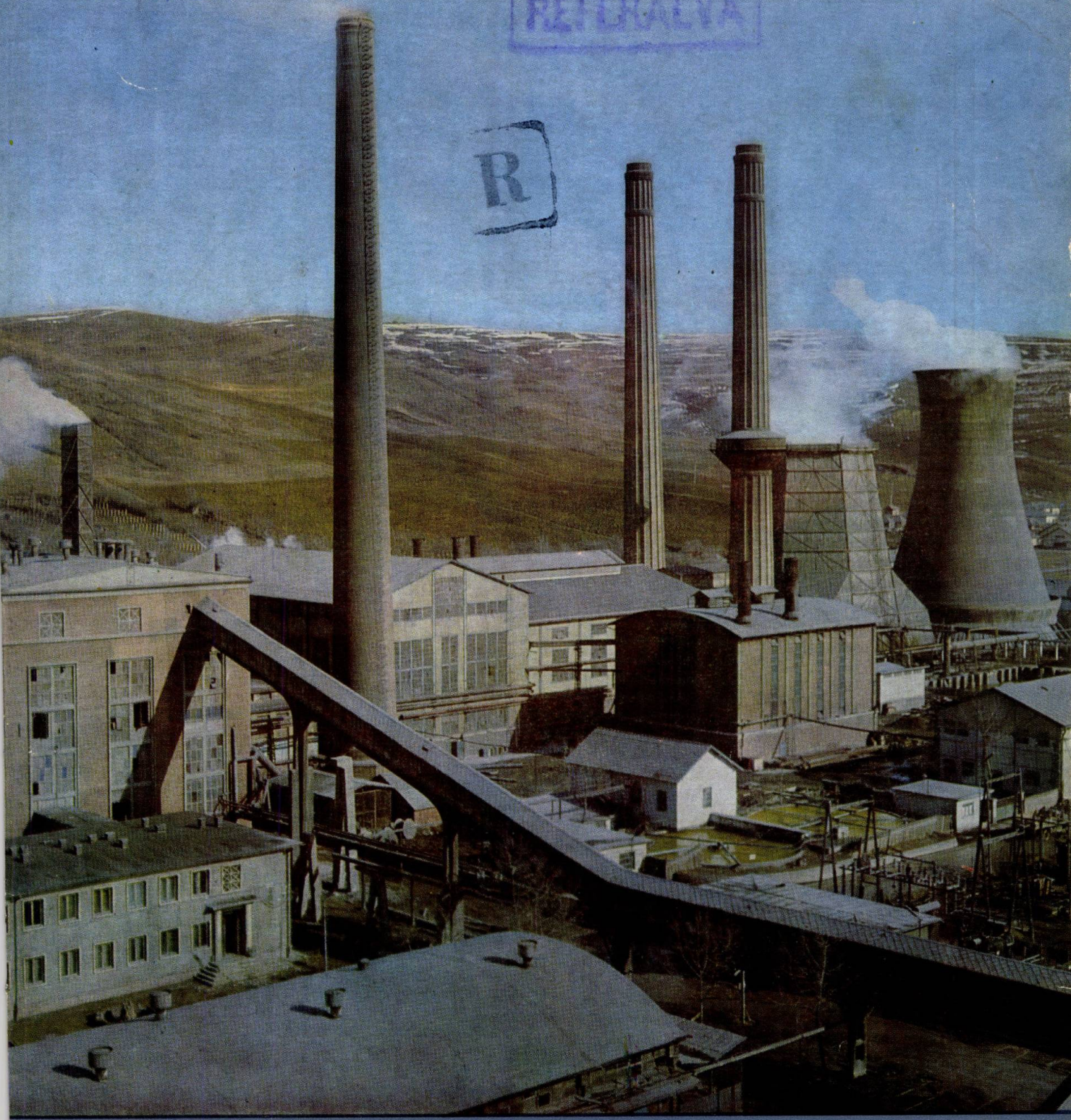
Pe noi însă nu ne interesează doar cârnații, ci folosirea condimentelor la fabricarea oricărui fel de mâncare de carne, proaspătă sau conservată. Și, în genere, tot ceace necesită condimente, ca să fie cu adevărat gustos.

Dvs. știți ce înseamnă munca noastră: produse mai bune având un preț de cost mai redus. Noi ne adaptăm producției dvs. la desvoltarea esențelor noastre aromatice și a compozițiilor de mirodenii. Fie că este vorba de compoziții de gust complexe sau de esențele unui singur condiment: nu există nimic, ce nu v'am putea oferi. Dăruiți deci vieții a milioane de gurmanzi picanteria necesară într'un mod și mai rațional.

Dacă doriți să aflați mai mult despre H&R și despre anumite produse, vă rugăm să ne scrieți indicându-ne problemele care vă preocupă.

Haarmann & Reimer GmbH
Parfumuri și substanțe aromatice
345 Holzminden

E 1446
04-001
REȚEGÂLVA
R



MARTIE 1970 • VOL. 21, p. 121—192
BUCUREȘTI—ROMÂNIA
3

REVISTA DE CHIMIE

Produsele noastre se fabrică în instalații moderne cu cele mai pure materii prime și pot satisface cele mai exigente cerințe în aplicarea la sistemul dvs. de vopsire.

UZINA **Policolor** BUCUREȘTI

Bd. Ion Șulea nr. 309, ✧ Sectorul IV. ✧ Telefon 22.02.20. ✧ Telex: 456

PRODUCE:

(după licența STOLL)

- GRUNDURI SOLUBILE ÎN APĂ, Aplicabile prin procedeul: — imersie — flow-coating — stropire
- EMAILURI CU USCARE LA CUPTOR
  — Pentru acoperirea suprafețelor metalice, autoturisme, electromotoare, aparate de uz casnic, autobuze, autocamioane, autoturisme etc.
- VOPSELE PENTRU CONSTRUCȚII
  — Pentru finisarea construcțiilor de zidărie în interior și exterior.
- RĂȘINI POLIESTERICE NESATURATE
  — Pentru lacuri de mobilă și pentru prelucrare în industria maselor plastice.

CERNELURI

POLIGRAFICE

(după licența)

LORILLEUX-LEFRANC

GRUPUL INDUSTRIAL DE LACURI ȘI VOPSELE

E 1446

Nr. 3
MARTIE
VOL. 21
1 9 7 0

REVISTA DE CHIMIE

ORGAN AL MINISTERULUI
INDUSTRIEI CHIMICE
ŞI AL CONSILIULUI NAŢIONAL
AL INGINERILOR ŞI TEHNICIENILOR
DIN REPUBLICA SOCIALISTĂ ROMÂNIA

Cuprins

A. MARCU, C. FĂGĂRĂŞANU, V. LEVINŢA, S. ŞERBAN, E. BELEA şi A. FĂCLIERU	121—123	Susceptibilitatea magnetică, compoziţia de fază şi activitatea unor catalizatori din sistemul $Fe_2(MoO_4)_3$—MoO_3 în reacţia de oxidare a alcoolului metilic la aldehida formică
N. ANGHELESCU şi V. MOGA	125—127	Contribuţii la sinteza O,O-dimetilclortiofosfatului
D. ZĂVOIANU, C. FULEA şi E. CAVADIA	129—130	Cercetări asupra hidrolizei tioamidelor. Hidroliza alcalină a unor tioamide alfa-beta nesaturate
GR. POP şi I. HOGEA	133—136	Cercetarea catalizatorilor pe bază de vanadiu—molibden prin metoda spectroscopiei în infraroşu
N. ORBÁN	139—143	Factorii care determină calitatea pigmentului albastru de fier
R. RUSSU şi D. HILOHI	145—148	Consideraţii asupra schimbului de ioni în site moleculare cristaline II. Cinetica schimbului ionilor de sodiu cu ioni de calciu
E. DANCIU	149—157	Echilibrul lichid-vapori. IV. Binarele sistemului ternar: Propenoxid-aldehidă propionică-acetonă în condiţii izobare
GH. IANCULESCU, A. ONIŢĂ I. MOGA şi E. TIBREA	159—165	Identificarea prin metode statistice a proceselor chimice, cu aplicaţie la un reactor chimic
C. MANOLIU, T. BĂLAŞA şi E. BULAC	166—170	Determinarea prin spectroscopie de emisie a metalelor depuse pe silicatul de aluminiu folosit la cracarea catalitică
I. POPESCU, M. POPESCU şi A. ARCAN	173—175	Metodă de lucru pentru analiza spectrală a Mo, Cr, Mn, Si, V şi Cu din fontă aliată
J. MERCEA	176—178	Metodă interferometrică pentru determinarea cantităţii unor probe de apă introduse în soluţii apoase

SCURTE COMUNICĂRI

C. FULEA şi A. M. ŞTEFĂNESCU: *Sinteza şi spectrele în infraroşu ale unor 2-benzil-4-feniltiazoli* p. 124

A. GIOABĂ şi O. MAIOR: *Dehalogenări cu fenoxatelurină* p. 131

E. VOINEA: *Adsorbţia acidului lauric pe alumina industrială* p. 137

I. PARALESCU şi GR. POPA: *Compoziţia şi stabilitatea unor combinaţii complexe ale germaniului* 171

AM REŢINUT PENTRU DUMNEAVOASTRĂ
179

DOCUMENTARE
187

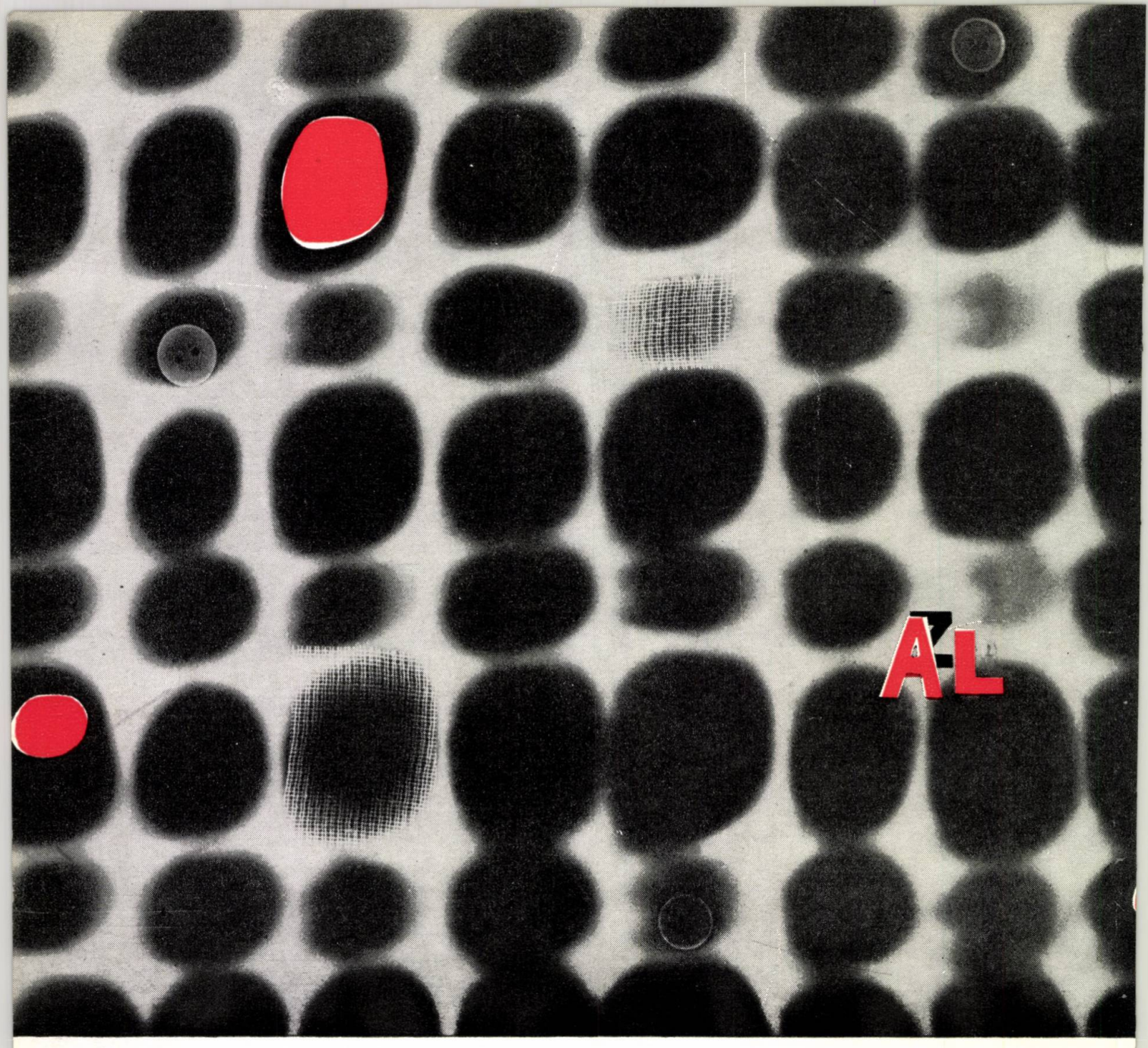
RECENZII
128

COMITETUL DE REDACŢIE
AL REVISTEI DE CHIMIE

Dr. ing. **I. Moldovan**, redactor responsabil, ing. **Edith Beral**, prof. dr. docent ing. **E. Bratu**, membru corespondent al Academiei Republicii Socialiste România, Laureat al Premiului de Stat, conf. ing. **A. Constantinescu**, ing. **F. Cuiban**, ing. **A. Diaconescu**, acad. prof. dr. **C. Drăgulescu**, ing. **D. Goidea**, ing. **G. Manolescu**, acad. prof. dr. docent ing. **C. D. Neniţescu**, Laureat al Premiului de Stat, prof. dr. docent **I. V. Nicolescu**, ing. **P. Olteanu**, ing. **B. Roşca**, prof. dr. docent ing. **G. C. Suciu**, membru corespondent al Academiei Republicii Socialiste România, Laureat al Premiului de Stat, ing. **I. Velea**, prof. dr. docent ing. **M. Zapan**

Redactor
ing. **Nelia Mihăilă**

Fotografia de pe copertă reprezintă Combinatul chimic—Tîrnăveni. Vedere parţială.



COMBINATUL CHIMIC Craiova

produce:

- OXIGEN TEHNIC :
  tip 99 min. 99% vol. oxigen
  tip 98 min. 98% vol. oxigen
  tip 97 min. 97% vol. oxigen
- AZOT COMPRIMAT :
  calitatea I — min. 99,8% vol. azot
  calitatea II — min. 97,5% vol. azot
- AZOTAT DE AMONIU :
  îngrășământ agricol granulat, conținut în azot : min. 34,5%
  umiditate max. 1%
- AMONIAC TEHNIC :
  calitatea I — min. 99,8% amoniac
  calitatea II — min. 99,6% amoniac
- APE AMONIACALE :
  tip 25 — min. 25% amoniac
  tip 20 — min. 20% amoniac
- UREE GRANULATĂ ÎNGRĂȘĂMÎNT
  tip I min. 46% azotat
- UREE FURAJERĂ
  tip II min. 46% azot
- UREE TEHNICĂ
  tip III 46% azot
- CATALIZATOR pentru sinteza amoniacului pe bază de fier cu adaosuri de promotori : Al_2O_3, K_2O, CaO și SiO_2
- CATALIZATOR pentru conversia oxidului de carbon pe bază de fier promotat cu oxid de crom
- CATALIZATOR pentru conversia metanului pe bază de nichel pe suport de aluminiu

CONTENTS

A. MARCU, C. FĂGĂRĂȘANU, V. LEVINȚA
S. SERBAN, E. BELEA, A. FĂCLIERU
The magnetic susceptibility, the phase composition and activity of some catalysts from the system $Fe_2(MoO_4)_3 - MoO_3$ in the oxidation reaction of methylic alcohol to formic aldehyde 121

N. ANGHELESCU, V. MOGA
Contributions to the synthesis of 0,0-dimethylchlorethiophosphate 125

D. ZĂVOIANU, C. FULEA, E. CAVADIA
Researches concerning the thioamide hydrolysis. The alkaline hydrolysis of some unsaturated alpha-beta thioamides.. 129

GR. POP, I. HOGEA
Studying the catalysts based on vanadium-molybdenum by the infra-red spectroscopy method 133

N. ORBÁN
Factors determining the quality of iron blue pigment 139

R. RUSSU, D. HILOHI
Considerations concerning the ion exchange in cristalline molecular sieves. II. The exchange kinetics of natrium ions with calcium ions 145

E. DANCIU
The liquid-vapour equilibrium. IV. The binaries of the ternary system: propenoxide-propionic aldehydeacetone in isobaric conditions 149

GH. IANCULESCU, A. ONIȚĂ, I. MOGA, E. TIBREA
The identification by means of static methods of the chemical processes with applications to a chemical reactor .. 159

C. MANOLIU, T. BĂLAȘA, E. BULAC
The determination by emission spectroscopy of the metals deposed on the aluminium silicate used for the catalytic cracking 166

I. POPESCU, M. POPESCU, A. ARCAN
The working method for the spectral analysis of Mo, Cr, Mn, Si, V and Cu from allied cast iron..... 173

J. MERCEA
An interferrometric method for determining the quantity of some water samples introduced in aqueous solutions..... 176

BRIEF REPORTS

C. FULEA, A. M. ȘTEFĂNESCU
The synthesis and infrared spectra of some 2-benzyl-4-phyenylthiasols 124

A. GIOABĂ, O. MAIOR
Dehalogenations with phenoxatellurine 131

E. VOINEA
Adsorption of the lauric acid on industrial alumina 137

I. PARALESCU, GR. POPA
The composition and stability of some complex combinations of germanium 171

A. Marcu, C. Făgărăşanu, V. Levinţa, S. Serban, E. Belea, A. Făclieru: **The magnetic susceptibility, the phase composition and activity of some catalysts from the system $Fe_2(MoO_4)_3$—MoO_3 in the oxidation reaction of methylic alcohol to formic aldehyde**

The phase composition of some catalysts from the $Fe_2(MoO_4)_3-MoO_3$ system with the atomic ratio Mo/Fe comprised between 1.5 and 9.7 has been studied by magnetic susceptibility determinations, infrared spectroscopy and X ray diffraction.
The results obtained have been correlated with the catalytic activity of these catalysts in the oxidation reaction of methylic alcohol in formic aldehyde.
From correlating the catalytic activity of the catalysts studied with the magnetic susceptibility isotherms, a good agreement was found between the inflexion point of the magnetic susceptibility isotherm and the optimum atomic ratio Mo/Fe for obtaining a maximum activity.
The hypothesis has also been set forth that the deviation of the magnetic susceptibility isotherm from the linear field to concentrations with 15% molybdenum oxide excess would be determined by the presence of the free ferric oxide and consequently the existence of this oxide in free state in the studied catalysts has a negative effect on the catalytic activity in the oxidation reaction of methylic alcohol to formic aldehyde.

Rev. Chim. **21**, 1970, nr. 3, p. 121
D.C. 542.943.7:547.261

N. Anghelescu, V. Moga: **Contributions to the synthesis of 0,0-dimethylchlorethiophosphate**

The technological parameters for the synthesis of 0,0-dimethylchlorethiophosphate as well as the purification method of the reaction product have been established. The synthesis of 0,0-dimethylchlorethiophosphate takes place by direct chlorination of the 0,0-dimethylchlorethiophosphoric acid. The purification of the reaction product is made by distillation, then by water-washing.
The process allows to work under optimum conditions from the labour protection viewpoint and to obatin a good economic efficiency at minimum investments.

Rev. Chim. **21**, 1970, nr. 3, p. 125
D.C. 547.241

D. Zăvoianu, C. Fulea, E. Cavadia: **Researches concerning the thioamide hydrolysis. The alkaline hydrolysis of some unsaturated alpha-beta thioamides**

In order to establish some relations between the structure and reactivity of some unsaturated alpha-beta thioamides, the influence was studied of different substituents from the molecular on the alkaline hydrolysis reaction speed.
The behaviour of thioamides in the alkaline hydrolysis reaction is discussed by means of speed constants and the activation parameters.

Rev. Chim. **21**, 1970, nr. 3, p. 129
D.C. 547.298.4

R. Russu, D. Hilohi: **Considerations concerning the ion exchange in cristalline molecular sieves. II. The exchange kinetics of natrium ions with calcium ions**

The experimental results obtained by studying the ion exchange kinetics are given. After calculating some average diffusion coefficients, under different concentration conditions, the authors determined he concentration decrease of natrium ions in the A- and X type sieve within a cycle or a series of cycles by two different exchange processes. An explanation of the differences in the behaviour of sieves A and X is also given.

Rev. Chim. **21**, 1970, nr. 3, p. 145
D.C. 661.183.6

E. Danciu: **The liquid-vapour equilibrium. IV. The binaries of the ternary system; propenoxide-ropionic aldehydeacetone in isobaric conditions**

The experimental liquid-vapour equilibrium data have been determined in the binary mixtures: propenoxide-propionic aldehyde, propenoxide-acetone and propionic aldehyde-acetone. The results obtained have been correlated both by algebraic methods and by the activity coefficient method. The interdependence of the value of correlation constants and the physical properties of the components have been discussed.

Rev. Chim. **21**, 1970, nr. 3, p. 149
D.C. 541.123.2

СОДЕРЖАНИЕ

А. МАРКУ, К. ФЭГЭРЭШАНУ, В. ЛЕВИНЦА, С. ШЕРБАН, Е. БЕЛЯ, А. ФЭКЛИЕРУ

Магнитная восприимчивость, фазовый состав и деятельность ряда катализаторов из системы $Fe_2(MoO_4)_3-MoO_3$ в реакции окисления метилового спирта у формальдегида 121

Н. АНГЕЛЕСКУ, В. МОГА

К вопросу синтеза о, о-диметилхлортиофосфата 125

Д. ЗЭВОЯНУ, К. ФУЛЯ, Е. КАВАДИЯ:

Исследования над гидролизом тиоамид. Щелочный гидролиз ненасысченных альфа-бета тиоамид 129

ГР. ПОП, И. ХОДЖА

Исследования катализаторов на основе ванадия-молибдена методом инфракрасной спектроскопией 133

Н. ОРБАН

Факторы которые определяют качество голубого пигмента в железе 139

Р. РУССУ, Д. ХИЛОХИ

В связи с обменом ионов в кристаллических молекулярных сетках. II. Кинетика обмена ионов натрия с ионами кальция 145

Е. ДАНЧУ

Равновесие жидкость-пар IV. Бинары тройной системы: пропеноксид-пропионный альдегид-ацетон в изобарных условиях 149

Г. ЯНКУЛЕСКУ, А. ОНИЦЭ, И. МОГА, И. ТИБРЯ

Опознавание путем статичесих методов химических процессов с применением их к химическим реакторам..... 159

К. МАНОЛИУ, БАЛАША ТОМИ, Е. БУЛАК

Определение путем излучающей спектроскопии металлов осажденных на силикате алюминия применяемый при каталическом крекинге 166

И. ПОПЕСКУ, М. ПОПЕСКУ, А. АРКАН

Рабочие методы по спектральному анализу Mo, Cr, Mn, V, Si,Cu из легированного чугуна 173

Ж. МЕРЧА

Интерферометрический способ по определению количества у ряда водяных проб внедренные в водные растворы 176

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

К. ФУЛЯ. А. ШТЕФЭНЕСКУ

Синтез и И. К. спектры ряда 2-бензил-4-фенилтиазолов 124

А. ДЖИОБЭ, О. МАИОР

Дегалогенирование феноксателлурина 131

Е. ВОИНЯ

Адсорбция лауриновой кислоты на промышленном глиноземе 137

И. ПАРАЛЕСКУ, ГР. ПОПА

Состав и стабильность ряда комплексных соединении германия 171

А. Марку, К. Фэгэрэшану, В. Левинца, С. Шербан, Е. Беля, А. Фэклиеру: **Магнитная восприимчивость, фазовый состав и деятельность ряда катализаторов из системы $Fe_2(MoO_4)_3$-MoO_3 в реакции окисления метилового спирта у формальдегида.**

Изучали фазовый состав ряда катализаторов из системы $Fe_2(MoO_4)_3$—MoO_3 с атомным отношением Mo/Fe между 1, 5—9, 7 путем определения магнитной восприимчивости И. К. спектроскопией и диффракцией в лучах X. Полученные результаты коррелировали с каталитической работой этих катализаторов в реакции окисления метилового спирта у формальдегида. Из коррелирования каталитической деятельности изучаемых катализаторов с изотермами магнитной восприимчивости, нашли хорошую согласованность между точкой отклонения изотермы магнитной восприимчивости и оптимальным атомным отношением Mo/Fe для получения максимальной деятельности. Высказывают также предположение что отклонение изотермы магнитной восприимчивости от линейной области в концентрациях менее 15% излишка молибденовой окиси вызвано наличием свободной окиси железа и что наличие этой окиси в свободном состоянии, в изучаемых катализаторах имеет отрицательный результат на каталитическую деятельность в реакции окисления метилового спирта в формальдегиде.

Rev. Chim. **21**, 1970, nr. 3, p. 121
Д. К. 542.943.7:547.261

Н. Ангелеску, В. Мога: **К вопросу синтеза о, о-диметилхлортиофосфата.**

В лаборатории установили технологические параметры для синтеза о,о-диметилхлортиофосфата, а также метод по очистке продукта реакции. Синтез о, о-диметилхлортиофосфата происходит путем прямого хлорирования о, о-диметилхлортиофосфорной кислоты. Очистка реакционного продукта производится путем дистилляции, а потом промывкой в воде. Способ представляет то преимущество что производится в оптимальных условиях охраны труда, а с экономической точки зрения требует минимальных капиталовложении.

Rev. Chim. **21**, 1970, nr. 3, p. 125
Д. К. 547.141

Д. Зэвояну, К. Фуля, Е. Кавадия: **Исследования над гидролизом тиоамид Щелочный гидролиз ненасысченных альфа-бета тиоамид.**

С целью установления ряда отношении между структурой и реактивностью ряда альфа тиоамид, бета ненасысченных изучают влияние которое указывают различные замещенные молекулы на скорость реакции щелочного гидролиза. Поведение тиоамид в реакции щелочного гидролиза обсуждается при помощи констант скорости, а также и параметров активации.

Rev. Chim. **21**, 1970, nr. 3, p. 129
Д. К. 547.298-1

Р. Руссу, Д. Хилохи: **В связи с обменом ионов в кристаллических молекулярных сетках. II Кинетика обмена ионов натрия с ионами кальция.**

Приводятся опытные результаты полученные при изучении кинетики обмена ионов. Помимо расчета ряда средних коэффициентов диффузии, в различных условиях концентрации, определили уменьшение концентрации ионов натрия на сетке типа А и Х в течении одного цикла и целого ряда циклов двумя различными способами обмена. Приводят также объяснение различия в поведении сеток А и Х.

Rev. Chim. **21**, 1970, nr. 3, p. 145
Д. К. 661.183i6

Е. Данчу: **Равновесие жидкость-пар IV. Бинары тройной системы: пропеноксид-пропионный альдегид-ацетон в изобарных условиях.**

Определили опытные данные по равновесию жидкость-пар в бинарных смесях: пропеноксид-пропионный альдегид, пропеноксид ацетон и пропионовый альдегид-ацетон. Полученные результаты коррелировали как алгебраическими методами так и методами коэффициентов-активации. Обсуждается взаимосвязь между величинами констант корреляции и физическими свойствами компонентов

Rev. Chim. **21**, 1970, nr. 3, p. 149
Д. К. 541.123-2

INHALT

A. MARCU, C. FĂGĂRĂȘANU, V. LEVINȚA. S. SERBAN, E. BELEA, A. FĂCLIERU

Magnetische Empfindlichkeit, Phasenaufbau und Wirkung einiger Katalysatoren im System $Fe_2(MoO_4)_3 - MoO_3$ in der Oxydationsreaktion des Methylalkohols zu Formaldehyd 121

N. ANGHELESCU, V. MOGA

Beiträge zur Synthese des 0, 0-Dimethylchlorthiosulfats 125

D. ZĂVOIANU, C. FULEA, E. CAVADIA

Untersuchungen in bezug auf die Hydrolyse der Thioamide. Alkalische Hydrolyse einiger ungesättigten Alpha- Betha- Thioamide..... 129

GR. POP, I. HOGEA

Untersuchung der Katalysatoren auf Vanadium-Molybdän-Basis durch infrarotspektroskopie 133

N. ORBÁN

Faktoren, die die Qualität des blauen Pigments im Eisen bestimmen.... 139

R. RUSSU, D. HILOHI

Erwägungen in bezug auf den Ionenaustausch in kristallinen Molekularsieben. II. Kinetik des Austausches der Natriumionen mit Kalziumionen 145

E. DANCIU

Flüssig- Dampf-Gleichgewicht. IV. Binäre des Ternärsystems: Propenoxyd-Propionaldehyd- Azeton unter isobaren Bedingungen 149

GH. IANCULESCU, A. ONIȚĂ, I. MOGA, E. TIBREA

Erkennung der chemischen Prozesse durch statische Verfahren mit Anwendungsmöglichkeiten an einem chemischen Reaktor..... 159

C. MANOLIU, T. BĂLAȘA, E. BULAC

Bestimmung der auf Aluminiumsilikat, bei der katalytischen Krakung abgesetzten Metalle, durch Emissions-Spektroskopie 166

I. POPESCU, M. POPESCU, A. ARCAN

Arbeitsmethode für die Spektralanalyse des Mo, Cr, Mn, Si, V und Cu mit legiertem Gusseisen 173

J. MERCEA

Interferrometrisches Verfahren zum Mengennachweis von Wasserproben in wässrigen Lösungen 176

KURZREFERATE

C. FULEA, A. M. ȘTEFĂNESCU

Synthese und Infrarotspektren einiger 2-Benzol-4-Phenylthiasole 124

A. GIOABĂ, O. MAIOR

Enthalogenierungen mit Phenoxatelurin 131

E. VOINEA

Adsorbiton der Laurinsäure auf industrieller Tonerde 137

I. I. PARALESCU, GR. POPA

Zusammensetzung und Stabilität einiger komplexen Germaniumzusammensetzungen 171

A. Marcu, C. Făgărășanu, V. Levința, S. Serban, E. Belea, A. Făclieru: **Magnetische Empfindlichkeit, Phasenaufbau und Wirkung einiger Katalysatoren im System $Fe_2(MoO_4)_3$—MoO_3 in der Oxydationsreaktion des Methylalkohols zu Formaldehyd**

Man untersuchte den Phasenaufbau einiger Katalysatoren des Systems $Fe_2(MoO_4)_3 - MoO_3$ mit dem atomaren Verhältnis Mo/Fe zwischen 1,5—9,7 durch Bestimmung der magnetischen Empfindlichkeit, Infrarotspektroskopie und der Röntgendifraktion.

Die erzielten Ergebnisse wurden durch die Wirkung dieser Katalysatoren in der Oxydationsreaktion des Methylalkohols zu Formaldehyd ergänzt.

Die Korrelation der katalytischen Wirkung der untersuchten Katalysatoren mit den Isothermen der magnetischen Empfindlickeit ergab eine entsprechende Übereinstimmung zwischen dem Inflektionspunkt der Isotherme der magnetischen Empfindlichkeit und dem optimalen atomaren Verhältnisses Mo/Fe im Hinblick auf die Erzielung einer Maximalwirkung.

Desgleichen wurde die Hypothese aufgestellt, dass die Abweichung der Isotherme der magnetischen Empfindlichkeit vom linearen Bereich der Konzentration unter 15% Überschuss an Molybdänoxyd, von dem Vorhandensein des freien Ferrioxydes bedingt sei, und dass demnach das Vorhandensein dieses Oxyds in freiem Zustand in den untersuchten Katalysatoren eine negative Wirkung auf die katalytische Tätigkeit in der Oxydationsreaktion des Methylalkohols zu Formaldehyd ausübt.

Rev. Chim. **21**, 1970, nr. 3, p. 121

D.K. 542.943.7:547.261

N. Anghelescu, V. Moga: **Beiträge zur Synthese des 0,0-Dimethylchlorthiosulfats**

Durch Laborversuche wurden die technologischen Parameter für die Synthese des 0,0-Dimethylchlorthiosulfats wie auch das Verfahren zur Reinigung des Reaktionsprodukts festgelegt.

Die Synthese des 0,0-Dimethylchlorthiosulfats erfolgt durch die direkte Chlorierung der 0,0-Dimethylchlorthiophosphatsäure. Die Reinigung des Reaktionsprodukts wird durch Destillation und nachträglicher Wasserspülung erzielt.

Das Verfahren weist den Vorteil auf, dass unter optimalen Schutzbedingungen gearbeitet wird, und dass vom wirtschaftlichen Standpunkt minimale Investitionen notwenig sind.

Rev. Chim. **21**, 1970, nr. 3, p. 125

D.K. 547.241

D. Zăvoianu, C. Fulea, E- Cavadia: **Untersuchungen in bezug auf die Hydrolyse der Thioamide. Alkalische Hydrolyse einiger ungesättigten Alpha-Betha-Thioamide**

Im Hinblick auf die Bestimmung einiger Relationen zwischen der Struktur und der Reaktivität einiger ungesättigten Alpha-Betha-Thioamide, wird der Einfluss verschiedener Substituenten aus dem Molekül auf die Reaktionsgeschwindigkeit der alkalischen Hydrolyse verfolgt. Das Vehalten der Thioamide in der Reaktion der alkalischen Hydrolyse wird mit Hilfe der Geschwindigkeitskonstanten und der Aktivierungsparameter erläutert.

Rev. Chim. **21**, 1970, nr. 3, p. 129

D.K. 547.298.4

R. Russu, D. Hilohi: **Erwägungen in bezug auf den Ionenaustausch in kristallinen Molekularsieben. II. Kinetik des Austausches der Natriumionen mit Kalziumionen**

Es werden die Versuchsergebnisse dargelegt, die bei der Untersuchung der Kinetik des Ionenaustausches erzielt wurden. Ausser der Berechnung einiger durchschnittlichen Diffusionskoeffizienten unter verschiedenen Konzentrationsbedingungen wurde auch der Abfall der Konzentration der Natriumionen im Molekularsieb Typ A und X im Laufe eines Zyklusses und einer Zyklenreihe durch zwei verschiedene Austauschverfahren bestimmt. Ferner wird das unterschiedliche Verhalten der Siebe A und X erläutert.

Rev. Chim. **21**, 1970, nr. 3, p. 145

D.K. 661.183.6

E. Danciu: **Flüssig-Dampf-Gleichgewicht. IV. Binäre des Ternärsystems: Propenoxyd-Propionaldehyd-Azeton unter isobaren Bedingungen**

DerVerfasser bestimmte die Versuchsdaten des Flüssig-Dampf-Gleichgewichts bei den binären Gemischen Propenoxyd — Propionaldehyd, Propenoxyd-Azeton und Propenaldehyd-Azeton. Die erzielten Ergebnisse wurden sowohl durch algebrische Methoden als auch durch die Methode der Aktivitätskoeffizenten ergänzt. Es wird die Wechselwirkung zwischen den Werten der Korrelationskonstanten und der physikalischen Eigenschaften der Komponenten erörtert.

Rev. Chim. **21**, 1970, nr. 3, p. 149

D.K. 541.123.2

SOMMAIRE

A. MARCU, C. FĂGĂRĂŞANU, V. LEVINŢA, S. SERBAN, E. BELEA, A. FĂCLIERU

La susceptibilité magnétique, la composition de phase et l'activité de certains catalyseurs du système $Fe_2 (MoO_4)_3 - MoO_3$ dans la réaction d'oxydation de l'alcool méthylique à l'aldéhyde formique.. 121

N. ANGHELESCU, V. MOGA

Contributions à la synthèse du 0,0-dimethylchlorethiophosphate..... 125

D. ZĂVOIANU, C. FULEA, E. CAVADIA

Recherches sur l'hydrolyse des thioamides. L'hydrolyse alcaline de certaines thioamides alpha-bêta non-saturées 129

GR. POP, I. HOGEA

L'étude des catalyseurs base à de vanadium-molybdène par la méthode de la spectroscopie en infra-rouge..... 133

N. ORBÁN

Les facteurs qui déterminent la qualité du pigment bleu de fer..... 139

R. RUSSU, D. HILOHI

Considérations sur l'échange d'ions dans les tamis moléculaires cristallins. II. La cinétique de l'échange des ions de sodium avec ceux de calcium..... 145

E. DANCIU

L'équilibre liquide-vapeurs. IV. Les binaires du système ternaire: propénoxyde-aldéhyde propionique-acétone dans les conditions isobares 149

GH. IANCULESCU, A. ONIŢĂ, I. MOGA, E. TIBREA

L'identification par des méthodes statiqnes des processus chimiques avec applicatious à un réacteur chimique..... 159

C. MANOLIU, T. BĂLAŞA, E. BULAC

Détermination par spectroscopie d'émission des métaux déposés sur le silicate d'aluminium utilisé dans le craking catalytique 166

I. POPESCU, M. POPESCU, A. ARCAN

Méthode de travail pour l'analyse spectrale du Mo, Cr, Mn, Si, V et Cu de la fonte alliée..... 173

J. MERCEA

Méthode interferrométrique pour déterminer la quantité de certains échantillons d'eau introduits en solutions aquesuses.... 176

BRÈVET COMMUNICATIONS

C. FULLEA, A. M. STEFĂNESCU

La synthèse et les spectres en infrarouge de certains 2-benzyl-4-phényltiazols 124

A. GIOABĂ, O. MAIOR

Déhalogénations à la phénoxatellurine 131

E. VOINEA

Adsorption de l'acide laurique sur l'alumine industrielle..... 137

I. I. PARALESCU, GR. POPA

La composition et la stabilité de certaines combinaisons complexes du germanium. 171

A. Marcu, C. Făgărăşanu, V. Levinţa, S. Şerban, E. Belea, A. Făclieru: **La susceptibilité magnétique, la composition de phase et l'activité de certains catalyseurs du système $Fe_2 (MoO_4)_3$—MoO_3 dans la réaction d'oxydation de l'alcool méthylique à l'aldéhyde formique**

La composition de phase de certains catalyseurs du système $Fe_2(MoO)_4)_3 - MoO_3$ ayant le rapport atomique Mo/Fe compris entre 1,5—9,7 a été étudiée par des déterminations de susceptibilité magnétique, de spectroscopie en infrarouge et diffraction de rayons X.

Les résultats obtenus se sont corrélés avec l'activité catalytique de ces catalyseurs dans la réaction d'oxydation de l'alcool méthylique à l'aldéhyde formique.

De la corrélation de l'activité catalytique des catalyseurs étudiés avec les isothermes de susceptibilité magnétique, il est résulté une bonne concordance entre le point d'inflexion de l'isotherme de susceptibilité magnétique et le rapport atomique Mo/Fe optimum pour l'obtentiom d'une activité maximum.

On a émis également l'hypothèse que la déviation de l'isotherme de susceptibilité magnétique du domaine linéaire, à des concentrations ayant 15% d'oxyde molybdénique en excès serait déterminée par la présence de l'oxyde ferrique libre et que, par conséquent, l'existence de cet oxyde à l'état libre dans les catalyseurs étudiés aurait un effet négatif sur l'activité catalytique dans la réaction d'oxidation de l'alcool méthylique à l'aldéhyde formique.

Rev. Chim., **21**, 1970, nr. 3, p. 121
C.D. 542.943.7:547.261

N. Anghelescu, V. Moga: **Contributions à la synthèse du 0,0-dimethylchlorethiophosphate**

On a établi au laboratoire les paramètres technologiques pour la synthèse du 0,0-dimethylchlorethiophosphate, ainsi que la méthode de purification du produit de réaction.

ba synthèse du 0,0-dimethylchlorethiophosphate a lieu par la chloruration directe de l'acide 0,0-dimethylchlorethiophosphorique.

La purification du produit de réaction s'effectue par distillation, puis par lavage à eau.

Le procédé permet de travailler dans des conditions optimums du point de vue de la protection du travail et requiert des investissements minimums.

Rev. Chim., **21**, 1970, nr. 3, p 125
C.D. 547.241

D. Zăvoianu, C. Fulea, E. Cavadia: **Recherches sur l'hydrolyse des thioamides. L'hydrolyse alcaline de certaines thioamides alpha-bêta non-saturées**

En vue d'établir certaines relations entre la structure et la réactivité de quelques thioamides alpha Lêta non-saturées, on étudie l'influence exercée par différents substituants de la molécule sur la vitesse de réaction d'hydrolyse alcaline. Le comportement des thioamides dans la réaction d'hydrolyse alcaline est discuté à l'aide des constantes de vitesse et des paramètres d'activation.

Rev. Chim. **21**, 1970, nr. 3, p. 129
C.D. 547.298.4

R. Russu, D. Hilohi: **Considérations sur l'échange d'ions dans les tamis moléculaires cristallins. II. La cinétique de l'échange des ions de sodium avec ceux de calcium**

On présente les résultats expérimentaux obtenus en ce qui concerne l'étude de la cinétique de l'échange d'ions. Après avoir calculé certains coefficients de diffusion moyens, dans des conditions de concentration différentes, on a déterminé la diminution de la concentration d'ions de sodium dans le tamis du type A et X au cours d'un cycle et d'une série de cycles, par deux procédés différents d'échanges. On a présenté également une explication des différences de comportement des tamis A et X.

Rev. Chim. **21**, 1970, nr. 3, p. 145
C.D. 661.183.6

E. Danciu: **L'équilibre liquide-vapeurs. IV. Les binaires du système ternaire: propénoxyde-aldéhyde propionique-acétone dans les conditions isobares**

On a déterminé les données expérimentales d'équilibre liquide-vapeurs pour les mélanges binaires: propénoxyde-aldéhyde propionique, propénoxyde-acétone et aldéhyde propionique-acétone. Les résultats obtenus ont été corrélés autant par des méthodes algébriques que par la méthode des coefficients d'activité. On discute l'interdépendance des valeurs des constantes de corrélation et celles des propriétés physiques des composantes.

Rev. Chim. **21**, 1970, nr. 3, p. 149
C.D 541.123.2

A. Marcu, C. Făgărăşanu, V. Levinţa, S. Şerban, Elisabeta Belea şi Adriana Făclieru

Susceptibilitatea magnetică, compoziţia de fază şi activitatea unor catalizatori din sistemul $Fe_2(MoO_4)_3$—MoO_3 în reacţia de oxidare a alcoolului metilic la aldehida formică*

Activitatea catalitică şi mai ales selectivitatea superioară a catalizatorilor feromolibdenici faţă de cei pe bază de argint, în reacţia de oxidare a alcoolului metilic la aldehidă formică, au impus utilizarea pe scară largă a acestui catalizator.

Compoziţia şi structura catalizatorilor obţinuţi prin coprecipitare au fost studiate prin analiză röentgen de fază, rezonanţă electronică, paramagnetică, spectroscopie în infraroşu şi analiză termodiferenţială [1].

Rezultatele acestor cercetări au arătat că în catalizatorii cu raportul Mo/Fe = 1,5 calcinaţi la 400°C, în care Mo şi Fe se află în raport stoichiometric, se găseşte doar o singură fază, molibdatul normal de fier. În catalizatorii de alte compoziţii sînt prezente două faze: $Fe_2(MoO_4)_3$ şi excesul de MoO_3 sau Fe_2O_3.

Pe de altă parte, se susţine că, pentru angajarea integrală a fierului în reacţie, este necesar un mic exces de molibden.

După alţi cercetători există posibilitatea ca în timpul preparării acestor catalizatori, cînd se pleacă de la săruri solubile de molibden şi fier, să se formeze heteropolioxizi [2]. Într-o lucrare apărută recent [3] s-a studiat structura catalizatorilor feromolibdenici cu adaosuri de diferiţi oxizi şi s-a demonstrat posibilitatea formării în acest caz a molibdaţilor respectivi (de exemplu de cupru şi nichel).

De asemenea s-a subliniat că în catalizatorii feromolibdenici obţinuţi prin coprecipitare şi filtrare, de compoziţie variabilă, molibdatul normal de fier şi excesul de MoO_3 sau Fe_2O_3 există simultan şi independent de raportul componenţilor.

În ceea ce priveşte corelarea compoziţiei catalizatorilor feromolibdenici obţinuţi prin coprecipitare cu activitatea catalitică se disting două ipoteze. Una care admite ca singurul factor determinant prezenţa molibdatului normal de fier [1, 4] şi alta care consideră că activitatea şi selectivitatea catalizatorilor din sistemul MoO_3 — Fe_2O_3 sînt condiţionate de prezenţa molibdatului normal de fier şi a unui exces de MoO_3 [5].

Este explicabilă existenţa unor neconcordanţe, dacă se ţine seama de posibilităţile limitate în decelarea şi determinarea cantitativă a fazelor din acest sistem prin metodele amintite.

* Comunicare la Conferinţa republicană de chimie fizică, Bucureşti, septembrie 1968.

În studii efectuate anterior s-a determinat susceptibilitatea magnetică a molibdatului normal de fier, demonstrînd că diferenţa apreciabilă între susceptibilitatea magnetică a molibdatului normal de fier şi a oxidului molibdenic oferă posibilitatea efectuării unei analize precise a compoziţiei de fază în sistemul $Fe_2(MoO_4)_3$ — MoO_3.

În lucrarea de faţă se va determina compoziţia de fază la o serie de catalizatori cu raportul atomic Mo/Fe variabil, cuprins între 1,5 şi 9,7, prin măsurători de susceptibilitate magnetică, difracţii de raze X şi spectroscopie în infraroşu, paralel cu determinarea activităţii catalitice în reacţia de oxidare a metanolului la formaldehidă.

Partea experimentală

Ca materii prime s-au folosit $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$. 4 H_2O p.a., $Fe(NO_3)_3$. 9 H_2O p.a., soluţie de amoniac p.a. şi HNO_3 p.a.

Catalizatorii au fost preparaţi prin coprecipitare la temperatura de 60°C, prin introducerea soluţiei de azotat feric, în soluţia de heptamolibdat de amoniu, sub agitare continuă. Suspensia obţinută s-a evaporat pînă la sec, după care produsul rezultat s-a tratat termic timp de 4 ore.

Compoziţia catalizatorilor astfel preparaţi este dată în tabela 1.

Tabela 1

COMPOZIŢIA CATALIZATORILOR STUDIAŢI

Nr. catalizatorului	Mo / Fe	% MoO_3 în exces, calculat
1	1,50	0
2	1,56	3
3	1,60	5
4	1,65	7
5	1,75	11,07
6	1,86	15,00
7	2,00	20,10
8	2,18	25,00
9	2,34	29,52
10	2,63	35,43
11	3,00	42,44
12	4,00	55,17
13	6,30	70,00
14	9,70	80,00

Considerîndu-se că la raportul atomic Mo/Fe = 1,5 cantităţile de molibden şi fier corespund stoi-

chiometric formării molibdatului normal de fier, în prezentarea rezultatelor excesul de MoO_3 s-a notat în procente față de raportul atomic 1,5.

Determinările de susceptibilitate magnetică s-au făcut cu o balanță tip Curie-Cheneveau cu amplificarea optică.

Intensitatea cîmpului magnetic a fost de 5000 Oe.

Determinările s-au efectuat în intervalul de temperatură cuprins între 25 și 400°C.

Spectrele în infraroșu au fost obținute cu un spectrofotometru UR-10.

Debyegramele catalizatorilor au fost efectuate cu un aparat TUR M 60, folosind un anticatod de cobalt.

Determinările de activitate a catalizatorilor studiați s-au făcut prin încercarea lor în reacția de oxidare a alcoolului metilic la formaldehidă. Catalizatorii s-au testat la temperatura de 300°C și presiune normală, utilizînd ca agent de oxidare aerul.

Compoziția amestecului de reacție a fost menținută 5 % în volum metanol față de aerul introdus în reactorul catalitic.

În toate cazurile viteza volumetrică a gazelor a fost menținută constant.

Temperatura de reacție s-a menținut prin termostatarea reactorului cu o baie de difenilamină (p.f. = 302°C).

Activitatea catalizatorilor s-a apreciat comparativ în funcție de randamentul de transformare a CH_3OH în CH_2O.

Prezentarea și discuția rezultatelor

Izotermele de susceptibilitate magnetică la 25 și 300°C, precum și variația activității catalitice în funcție de compoziție sînt date în figura 1. Susceptibilitățile magnetice pentru toate probele au fost constante la variația cîmpului magnetic.

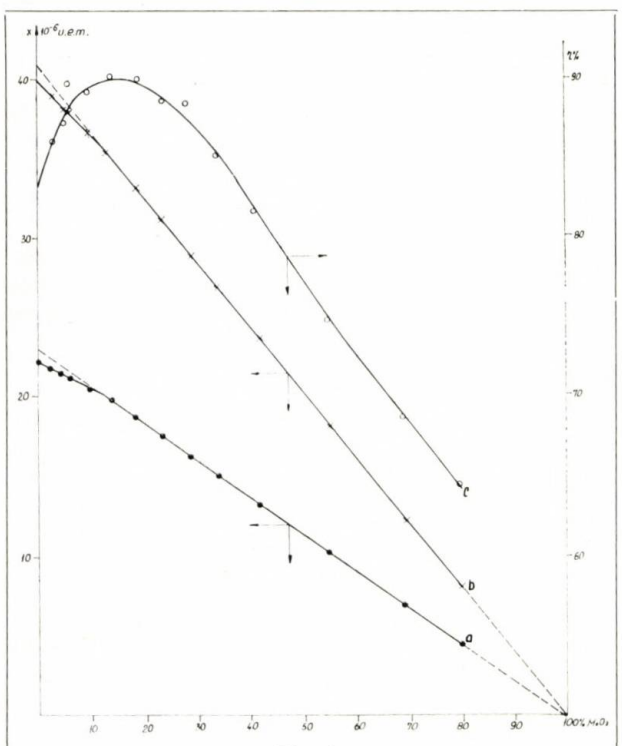


Fig. 1:
a — izoterma de susceptibilitate magnetică la 25°C; *b* — izoterma de susceptibilitate magnetică la 300°C; *c* — variația activității catalitice în funcție de compoziție.

Excesul de oxid molibdenic conținut în probe, obținut prin calcinarea heptamolibdatului de amoniu, conform indicațiilor din literatură [1, 6], precum și din spectrele de raze X obținute de autori se prezintă sub forma unui amestec de oxizi, în care molibdenul este tetra și octacoordinat. În interpretarea determinărilor de susceptibilitate magnetică se va trata acest amestec ca o singură fază care se va nota MoO_3^*.

Această aproxmație s-a făcut avînd în vedere valorile apropiate ale susceptibilităților magnetice pentru diferiții oxizi de molibden citați în literatură [9] și care nu depășesc $0{,}3.10^{-6}$ u.e.m.

În izotermele de susceptibilitate magnetică (fig.1) atît la 25, cît și la 300°C se disting două domenii liniare, separate printr-un punct de inflexiune corespunzătoare concentrației de 15% exces de MoO_3^*. Existența domeniului liniar peste 15 % exces de MoO_3^*, care tinde spre 0, la concentrația de 100% MoO_3^*, demonstrează că în această regiune de concentrații MoO_3^* coexistă împreună cu o altă fază cu proprietăți paramagnetice.

Prin extrapolarea acestui domeniu la concentrație 0 de MoO_3^* în exces, se obține susceptibilitatea magnetică a acestei faze = $40{,}9.10^{-6}$ u.e.m. Această valoare este egală, în limita erorii de măsurare, cu valoarea găsită de autori pentru susceptibilitatea magnetică a molibdatului normal de fier $(41{,}2 \pm 0{,}4).\ 10^{-6}$ u.e.m. [6]. Deci, rezultă că, în acest domeniu, MoO_3^* coexistă împreună cu molibdatul normal de fier. Abaterea izotermei de susceptibilitate magnetică față de domeniul liniar la concentrații sub 15 % exces de MoO_3^* se consideră ca fiind determinată de apariția oxidului feric liber, care în amestec mecanic cu oxidul molibdenic în raport molar 1:3, prezintă o susceptibilitate magnetică mai mică decît a molibdatului normal de fier [6]. Se verifică astfel experimental ipoteza că, în anumite condiții de lucru, pentru antrenarea integrală a fierului în reacția de formare a molibdatului normal de fier este necesară o cantitate de molibden în exces.

Spectrele în infraroșu ale tuturor catalizatorilor studiați (fig. 2) prezintă o bandă intensă la 845 cm^{-1}, care se menține indiferent de raportul atomic Mo/Fe.

O dată cu creșterea excesului de molibden se conturează tot mai puternic o bandă la 1 000 cm^{-1}. În spectrul oxidului molibdenic obținut de autori prin calcinarea hexamolibdatului de amoniu $(NH_4)_6Mo_7O_{24}\cdot 4\ H_2O$ p.a. la 400°C se evidențiază, de asemenea, o bandă la 840 cm^{-1} și una la 1 000 cm^{-1}.

Din datele existente în literatură rezultă că banda de la 845 cm^{-1} se situează într-un domeniu caracteristic tetraedului $[MoO_4]$ [7], iar banda de la 1 000 cm^{-1} corespunde molibdenului înconjurat octaedric $[MoO_6]$ [1].

De asemenea, spectrul în infraroșu al milibdatului normal de fier prezintă o bandă intensă caracteristică la 845 cm^{-1} [9].

Existența benzilor de 845 și 1 000 cm^{-1} în spectrul oxidului molibdenic demonstrează că, în acest

oxid, molibdenul se găsește atît în coordinație tetraedrică, cît și în coordinație octaedrică. Faptul că în spectrul probei cu raport atomic Mo/Fe = 1,5 apare numai banda de la 845 cm^{-1} demonstrează că în această probă tot molibdenul este înconjurat tetraedric și se găsește sub forma molibdatului normal de fier. Din analiza spectrelor în IR a catalizatorilor studiați rezultă că în catalizatorul cu raportul atomic Mo/Fe = 1,5 se găsește numai molibdat normal de fier, iar în ceilalți catalizatori apar, alături de molibdatul normal de fier, oxizi de molibden tetra și octacoordinați. Aceste rezultate au fost confirmate calitativ prin difracție de raze X.

În debyegrama catalizatorilor studiați, s-au pus în evidență liniile caracteristice ale molibdatului normal de fier.

În tabela 2 sînt trecute distanțele interplanare calculate din debyegrama catalizatorului nr. 6, al cărui raport atomic Mo/Fe = 1,86 se află în domeniul găsit optim pentru activitatea catalitică.

Tabela 2

DISTANȚELE INTERPLANARE CALCULATE DIN DEBYEGRAMA CATALIZATORULUI Nr. 6

Nr. crt.	d/n	I	Nr. crt.	d/n	I
1	1,294*	s.	13	2,000	f.s.
2	1,357	s.	14	2,173*	s.
3	1,419*	s.	15	2,280*	f.s.
4	1,480*	s.	16	2,377*	f.s.
5	1,556*	s.	17	2,474	f.f.s.
6	1,592	f.f.s.	18	2,580*	m.
7	1,625	f.f.s.	19	2,741	s.
8	1,713*	m.-i.	20	2,952*	s.
9	1,782	f.f.s.	21	3,134*	m.-i.
10	1,822	f.f.s.	22	3,383*	m.
11	1,859	f.f.s.	23	3,703*	f.i.
12	1,930*	s.	24	4,070*	f.f.s.

* Valori care își găsesc corespondente în spectrele de difracție raze X ale molibdatului normal de fier publicate în ultimii ani [1, 9,10].

La catalizatorii cu raportul atomic Mo/Fe mai mare decît 2 apar linii caracteristice unor oxizi bazici și oxizi inferiori de molibden.

Datele de activitate sînt reprezentate în figura 1 și din compararea lor cu datele fizico-structurale obținute prin metodele enunțate rezultă o bună concordanță între activitatea maximă și punctul de inflexiune al izotermelor de susceptibilitate magnetică. O dată cu dispariția urmelor de Fe_2O_3 care provoacă inflexiunea izotermei de susceptibilitate magnetică se obține maximul de activitate catalitică. Din această concordanță se poate trage concluzia că prezența oxidului feric liber în sistemul $Fe_2(MoO_4)_3$—MoO_3 are un efect negativ asupra selectivității catalitice în reacția de oxidare a alcoolului metilic la aldehidă formică.

Concluzii

Din corelarea activității catalitice a catalizatorilor studiați cu izotermele de susceptibilitate magnetică a rezultat o bună concordanță între punctul

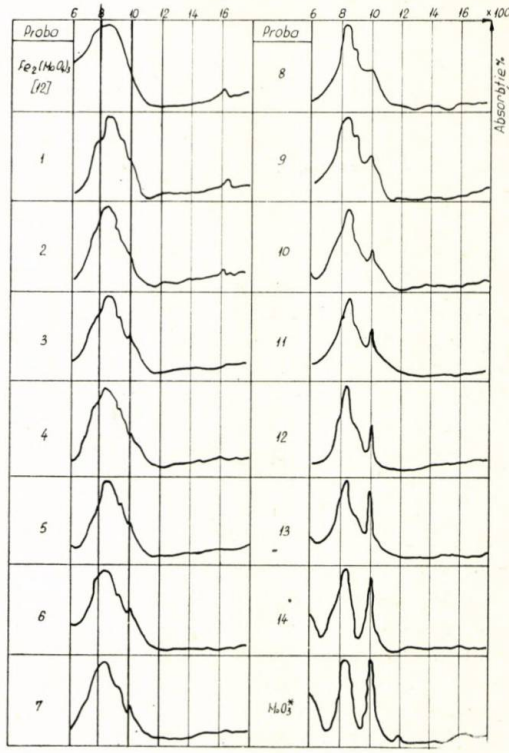


Fig. 2. Spectrele în infraroșu ale probelor studiate.

de inflexiune al izotermei de susceptibilitate magnetică și raportul optim Mo/Fe pentru obținerea unei activități maxime.

Devierea izotermei de susceptibilitate magnetică de la domeniul liniar la concentrații sub 15% exces de oxid molibdenic poate fi considerată ca fiind determinată de prezența oxidului feric liber, în urme nedecelabile, prin metodele fizico-chimice folosite pînă în prezent pentru studiul acestui sistem catalitic.

Prezența oxidului feric liber în catalizatorii studiați din sistemul $Fe_2(MoO_4)_3$ — MoO_3 are un efect negativ asupra selectivității catalitice în reacția de oxidare a alcoolului metilic la aldehidă formică.

Spectrele în infraroșu și debyegramele au confirmat prezența molibdatului normal de fier în toate probele studiate, precum și existența unor oxizi de molibden în care molibdenul este tetra- și octacoordinat.

Bibliografie

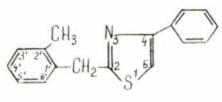
1. Boreskov, G. K., Kolovertnov, G. D., Kefeli, L. M., Pleasova, L. M., Karakciev, L. G., Mastihin, V. N., Popov, B., Dzisko, V. A. și Tarasova, D. A. În: Kin. i Kataliz, **7**, 1966, p. 144–150.
2. Baker, L. C. W., Foster, G., Tan, W., Sholnick, F. și Cutcheon, T. P. În: J. Am. Chem. Soc., **77**, 1955, p. 2 136.
3. Popescu, A., Segal, E. Bădărău, E. și Fătu, D. În: Rev. Chim. **12**, 1967, p. 471–477.
4. Kolovertnov, G. D., Boreskov, G. K., Dzisko, V. A. Popov, B. I., Tarasova, D. V. și Belughina, G. G În: Kin. i Kataliz, **16**, 1965, p. 1 052–1 056.
5. Popescu, A., Szabo, A. și Nicolescu, I. V. În: Rev. Chim. **10**, 1966, p. 602.
6. Mellor, J. W. Comprehensive treatise on inorganic and theoretical Chemistry.
7. Berkmann, S. și Zocher, H. În: Z. Phys. Chem., **124**, 1926, p. 318; Baudet, J. În: J. Chim. Phys., **58**, 1961, p. 845.
8. Miller, F. A. și Wilkins, C. H. În: Anal. Chem. **24**, 1952, p. 1 253.
9. Kozmanov, I. D. În: J. Fiz. Him., **31**, 1957, p. 1 861.
10. Kuznețova, A. S., Skrebkova, L. M., Kefeli, L. M., Pliasova, L. M. În: Izv. Sib. Otd. Akad. Nauk. S.S,S.R. Ser. Him. Nauk, **3**, 1966, p. 61

★ ★ ★ SCURTE COMUNICĂRI ★ ★ ★

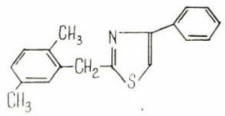
Cornelia Fulea și Ștefănescu Ana Maria: **Sinteza și spectrele în infraroșu ale unor 2-benzil-4-feniltiazoli**

În vederea obținerii unor tiazoli 2,4-disubstituiți s-a utilizat metoda Hantsch pornind de la tioamide și compuși α-halocarbonilici.

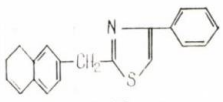
Prin această metodă s-au sintetizat trei compuși noi cu nucleu tiazolic: (2(2'-metil) benzil-4-feniltiazolul (I), 2(2', 5'-dimetil)-benzil-4-feniltiazolul (II) și 2(β-tetralil)-metil-4-feniltiazolul (III):



I



II



III

Acești compuși au fost caracterizați prin analiză chimică și prin spectre în infraroșu.

afara planului între 600 și 450 cm^{-1}. Alături de vibrațiile ciclului se găsesc și vibrații ale atomilor de hidrogen în raport cu ciclul: de valență între 3 150 și 3 000 cm^{-1}, de deformație în plan între 1 250 și 1 000 cm^{-1} și de deformație în afara planului între 1 000 și 600 cm^{-1}, însă nu există o corelație între numărul benzilor observate și numărul de atomi de hidrogen legați direct de ciclu.

În spectrele în infraroșu ale tiazolilor I, II, III se observă atît benzi caracteristice nucleului tiazolic, cît și benzi caracteristice substituenților.

În tabela 1 sînt prezentate frecvențele caracteristice din spectrele în infraroșu ale tiazolilor cercetați.

După cum se observă din tabelă, numărul și poziția substituenților din nucleul fenilic (existent în substituentul din poziția 2) afectează puțin localizarea și intensitatea benzilor caracteristice. Domeniul 900—600 cm^{-1} este foarte bogat în benzi care se datoresc vibrațiilor de deformație a heterociclului, a atomilor de hidrogen tiazolici și a atomilor de hidrogen aromatici, astfel încît atribuirile sînt destul de dificile.

cu apă precipită tiazolul (randament 50—70%). Tiazolii au fost purificați prin recristalizare din alcool diluat. Se prezintă sub formă de cristale (plăcuțe) de culoare albă. Sînt solubili în alcool, eter, acetonă, benzen, puțin solubil în tetraclorură de carbon, insolubili în apă, baze, acizi.

Tabela 2

Tiazolul	Pt °C	N%	
		calculat	găsit
I	62—63	5,28	5,66
II	86—87	5,01	5,48
III	81—82	4,59	4,81

În tabela 2 se indică punctele de topire caracteristice ale tiazolilor și rezultatele analizelor de azot.

Spectrele în infraroșu au fost executate cu ajutorul unui aparat U.R. 20 în pastilă de KBr, în proporția 2 mg substanță/800 mg KBr, în domeniile cuprinse între 3 200—2 800 și 1 700—600 cm^{-1}.

Tabela 1

FRECVENȚELE CARACTERISTICE ÎN SPECTRELE IR ALE UNOR 2-BENZIL-4-FENILTIAZOLI DATE ÎN CM^{-1} (pastilă de KBr)

	3 200—2 800		1 650—1 570	1 535—1 475	1 350—1 250	1 250—1 175	1 175—900			900—600	
	νC—H		tiazol I	tiazol II	ciclu tiazolic	γC—H	ciclu tiazolic			ciclu tiazolic δC—H	
I	3 118 m	3 070 fs 3 035 fs	1 605 fs	1 500 i	1 325 s 1 290 s	1 185 m	1 141 i 1 110 s	1 075 m 1 060 i 1 030 m	920 m	695 m 678 m 648 m	770 m?
II	3 100 m	3 050 fs 3 030 fs	1 605 fs	1 500 i	1 320 s 1 290 s	1 195 s	1 155 i 1 118 m	1 080 m 1 065 m 1 030 m	920 s	700 i 678 m 652 m	783 m?
III	3 115 s	3 065 fs 3 055 fs 3 025 fs	1 605 fs 1 590 fs	1 500 i	1 322 s 1 295 s	1 180 m	1 145 i	1 075 m 1 058 i 1 025 m	920 m	692 i 676 m 649 m	733 m?

Observații: s = slabă; m = medie; i = intensă; fs = foarte slabă; fi = foarte intensă.

În ultimii ani, spectrele în infraroșu ale tiazolilor au fost destul de intens cercetate, în momentul de față existînd o sistematizare și o interpretare unitară a acestora [1—6].

Nucleul tiazolic fiind un sistem conjugat, frecvențele observate nu pot fi atribuite vibrației unor perechi de atomi, ci ele se datoresc combinării vibrațiilor atomilor din moleculă, deci benzile caracteristice sînt benzi de natură complexă.

Katritzky [4] clasifică vibrațiile moleculare ale compușilor heteroaromatici cu cinci atomi în: vibrații de valență a scheletului cuprinse între 1 600 și 1 250 cm^{-1}, vibrații de pulsație a scheletului între 1 150 și 900 cm^{-1}, vibrații de deformare în plan între 900 și 600 cm^{-1} și în

Partea experimentală

Tioamidele au fost preparate folosind metoda generală a lui Taylor și Zolthewich [7], care constă în tratarea unui nitril cu tioacetamidă în mediu de clorhidrat de dimetilformamida. Astfel au fost obținute *o*-toliltioacetamida, 2,5-dimetilfeniltioacetamida și β-tetraliltioacetamida [8].

Componenta α-halocarbonilică a constituit-o ω-bromacetofenona obținută prin tratarea acetofenonei cu brom în soluție de tetraclorură de carbon [9].

Sinteza tiazolilor. Se refluxează timp de 2 ore 0,01 moli tioamidă și 0,01 moli derivat α-halocarbonilic în 30—40 ml alcool etilic [10—11]. La răcire și diluare

1. Lecomte, J. În: Bull. Soc. Ch. Fr., 1946, p. 415.
2. Randall, H. M., Fowler, G. W., Fuson, N. și Dangl, J. R. Infrared Determination of Organic Structures, D. van Nostrand Co. Inc. New York, 1949.
3. Taurins, A., Fenyes, J. G. E. și Jones, R. N. În: Canad. J. Chem., **35**, 1957, p. 423.
4. Katritzky, A. R. În: Quart. Rev., **13**, 1959, p. 353.
5. Mijovic, M. P. V. și Walker, J. În: J. Chem. Soc., 1961, p. 3 381.
6. Choteau, J., Davidovics, G., Metzger, J., Azzaro, M. și Poite, M. În: Bull. Soc. Ch. Fr., 1962, p. 1 794.
7. Taylor, E. și Zolthewich, J. În: J. Amer. Chem. Soc., **82**, 1960, p. 2 656.
8. Cornea, F. și Fulea, C. În: Analele Univ. Buc. (sub tipar).
9. Ward, Ch. F. În: J. Chem. Soc., 1923, p. 2 207.
10. Hantsch, A. În: Ann., **249**, 1888, p. 1.
11. Pappalardo, G., Torunetta, B. și Scapini, G. În: Il Farmaco Ed. Sci. **21**, 1966, p. 740.

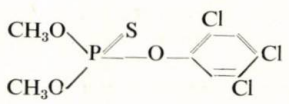
N. Anghelescu și V. Moga

CONTRIBUȚII LA SINTEZA O,O—DIMETILCLORTIOFOSFATULUI

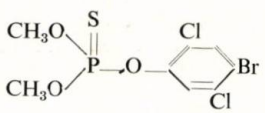
Dezvoltarea actuală a industriei produselor fitofarmaceutice a dus la introducerea în agricultură, pe lîngă insecticidele organo-clorurate, a unui grup de noi produse importante, și anume insecticidele organo-fosforice.

Ca produs și intermediari pentru multe insecticide organo-fosforice se folosesc 0,0-dialchilclortiofosfații. Dintre aceștia 0,0-dimetilclortiofosfatul (DM — Cl) este folosit pentru sinteza mai multor compuși cu importanță economică deosebită, ca:

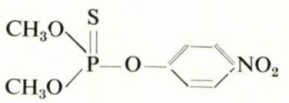
Fenclorfos:



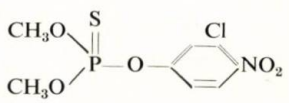
Bromofos:



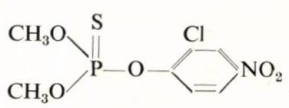
Metilparation:



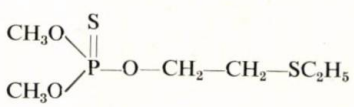
Clortion:



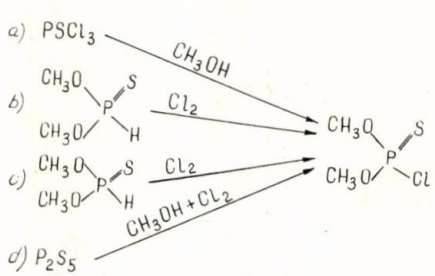
Dicapton:



Metasistox:

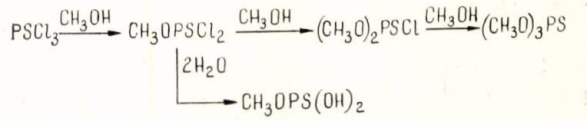


Metodele de preparare a DM — Cl mai importante pot fi grupate astfel:



Metoda a. Aceasta constă în acțiunea alcoolului metilic asupra $PSCl_3$; a fost studiată de Melnikov și colaboratorii [1—6], de Sledzinski și Pastwa [7] și duce la un randament de 70 %.

Produsele secundare formate provin din următoarele reacții [6]:



Dezavantajele procedeului de sinteză a DM — Cl din $PSCl_3$

— productivitate mică;

— cantitate mare de ape reziduale (circa 6m³/t produs);

— temperaturi coborîte de reacție (—10 —0°C);

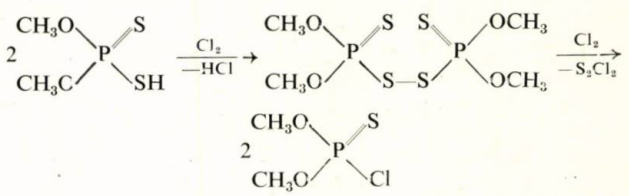
— durata reacției destul de mare (circa 7 ore).

În concluzie, această metodă nu este economică, implicînd, totodată, și prepararea $PSCl_3$, care nu se obține în fabricație curentă.

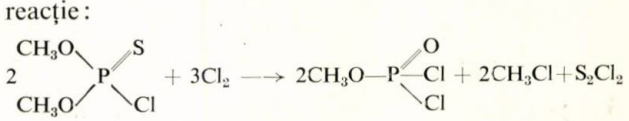
Metodele b și c: Acestea constau în clorurarea acizilor 0,0-dimetilditiofosfinic [8] și 0,0-dimetilditicfosforic (DMF), [9—16] decurgînd în condiții relativ blînde (0 — 70°C).

La clorurarea acidului 0,0-dimetilditiofosforic se obține DM — Cl, cu randament de 53 % [10] și 32 % [11].

Hochenbleikner [10] și Malatesta [11] consideră următorul mecanism de reacție:



La o clorurare mai avansată are loc următoarea reacție:



Literatura de specialitate recomandă și alți agenți de clorurare, ca: SO_2Cl_2 [12, 13], PCl_3 și clor [14], PCl_5 [15] sau HCl [16] în prezență de acceptori, ca: CH_3CH, C_6H_5CN etc.

Metoda d. Prin această metodă DM — Cl se prepară într-o singură fază din P_2S_5, alcool metilic și clor în condițiile indicate:

— raport molar $Cl_2/CH_3OH/P_2S_5$, 2,4 — 2,7/4,4/1;

— temperatură de reacție, 40 — 70°C;

— mediu de reacție, toluen, xilen.

Reproducînd condițiile arătate s-a obținut un randament de 45—48 %, ceea ce face ca procedeul să nu fie rentabil.

Metoda e. Din cele prezentate reiese că cea mai avantajoasă metodă este clorurarea directă a DMF produs, ce se obține ușor din P_2S_5 și CH_3OH în mediu de petrol [17—18].

În cele ce urmează sînt prezentate cercetările efectuate pentru atingerea randamentelor maxime. Pentru aceasta s-au studiat:

I — condițiile de clorurare;

II — metodele de purificare;

III — metodele de analiză.

I. CONDIȚIILE DE CLORURARE A DMF

La faza de clorurare s-au studiat următorii parametrii:

1. raportul molar Cl_2/DMF; comparativ, experiențele s-au efectuat cu DMF brut, obținut în mediu de petrol și cu DMF în mediu de toluen;
2. temperatura de reacție;
3. durata reacției.

1. Raportul molar Cl_2/DMF

Teoretic, prin clorurarea unui mol DMF cu 1—1,5 moli clor se obține 1 mol DM — Cl. Deosebirea constă numai în ceea ce privește cantitatea și felul produselor secundare rezultate din reacție. Reacțiile care au loc sînt următoarele:

a) $(CH_3O)_2P(S)Cl + Cl_2 \rightarrow (CH_3O)_2P(S)Cl + S + HCl$

b) $2\,(CH_3O)_2P(S)SH + 3Cl_2 \rightarrow 2\,(CH_3O)_2P(S)Cl + S_2Cl_2 + 2HCl.$

Experiențele s-au efectuat cu DMF obținut în mediu de petrol și toluen, la rapoarte molare Cl_2/DMF cuprinse între 1 și 1,5 moli, menținînd temperatura constantă (fig. 1).

În timpul clorurării s-a urmărit analitic, scăderea conținutului de DMF. După cum se observă în figura 2, conținutul în DMF scade către zero la raportul Cl_2/DMF egal cu 1.

Randamentul maxim față de DM — Cl se obține la raportul molar 1,4.

La raportul molar 1,5, randamentul în DM — Cl scade foarte puțin, în schimb reziduul de la distilare conține o cantitate mai mare de derivați de sulf și devine mai vîscos.

S-a urmărit influența raportului molar Cl_2/DMF la clorurarea DMF rezultat din P_2S_5 și alcool metilic în mediu de toluen. Randamentul maxim se obține tot la raportul molar 1,4.

2. Studiul temperaturii de reacție

Menținînd raportul molar Cl_2/DMF = 1,4, s-au efectuat clorurări la diferite temperaturi cuprinse între 0 și 70°C. Între 0 și 5°C reacția nu are loc, deși este menționată în literatură [9].

Randamentul crește cu temperatura, ajungînd la maximum 50—55°C. Reacția nu este sensibilă la acțiunea temperaturii, la 65—70°C.

Rezultatele cu privire la influența temperaturii sînt date în figura 3.

3. Timpul reacției de clorurare

S-au efectuat experiențe la temperatura 50—55°C, la raportul molar, 1,4, unde durata clorurării a variat între 1,5 și 4 ore. Nu se observă nici o schimbare a randamentului în funcție de durata clorurării între limitele arătate.

II. METODE DE PURIFICARE

Pentru a obține DM—Cl cu o puritate ridicată (94—97 %) corespunzător altor sinteze, produsul clorurat brut se prelucrează în mai multe faze.

S-au experimentat comparativ două metode principale de purificare a produsului clorurat, care pot fi rezumate în următoarea schemă:

1. DM — Cl brut → spălare cu: H_2O; Na_2CO_3 → filtrare → uscare; Na_2SO_3 → distilare → DM — Cl pur

2. DM — Cl brut → distilare vid → spălare cu: H_2O; Na_2CO_3 →; Na_2SO_3 → uscare → DM — Cl pur

1. Produsul brut rezultat de la clorurare se spală cu apă sau cu soluții alcaline, pentru îndepărtarea

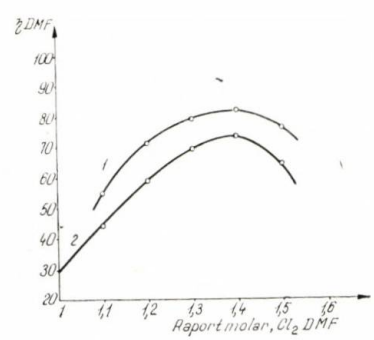


Fig. 1. Randamentele în DM — Cl obținute din DMF în mediu de petrol (1) și toluen (2).

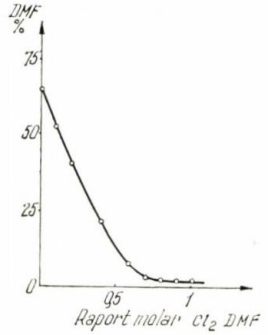


Fig. 2. Concentrația DMF în timpul clorurării în funcție de raportul molar.

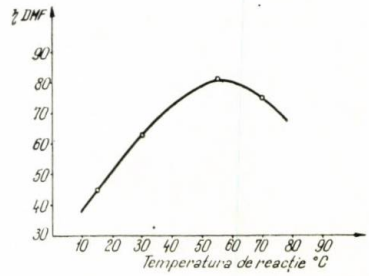


Fig. 3. Dependența randamentului de temperatura de reacție.

produselor inferioare, conform indicațiilor de literatură [10, 11, 14, 19].

La spălarea cu apă multă rezultă un precipitat lipicios, format din sulf și derivați de sulf, fapt menționat și în literatură [14].

La spălarea cu alcalii, chiar cu soluții diluate sau cu sulfit de sodiu, conform brevetului R. F. a Germaniei nr. 951718 [19], nu s-au putut aduce îmbunătățiri.

Separarea stratului organic de cel apos nu este netă și însuși stratul organic conține particule solide în suspensie, de aceea produsul se filtrează înainte de a trece la faza următoare.

DM — Cl umed rezultat de la filtrare se usucă pe sulfat de sodiu anhidru, apoi se distilă la vid.

2. După a doua variantă experimentată [20], produsul clorurat se distilă ca atare la vid la 45—60°C/10 mm Hg. Produsul distilat se spală cu apă sau cu soluții alcaline diluate. Scopul spălării este de a purifica produsul distilat, care conține produse volatile ce hidrolizează în apă. S-au făcut experiențe de picurare a apei peste DM — Cl și invers, la diferite temperaturi, pentru a stabili condițiile optime de lucru.

Comparație între cele două metode de purificare a DM — Cl brut

1. La spălarea directă a produsului clorurat stratul organic nu se separă în bune condiții de stratul apos.

— Produsul clorurat spălat conține în suspensie particule solide și trebuie filtrat.

— Produsul spălat și filtrat trebuie uscat înainte de distilare.

2. La faza de spălare se prelucrează o cantitate mai mică de produs.

— Se evită faza de uscare în fabricația curentă.

— Această metodă are un număr redus de faze.

— Prezintă dezavantajul că distilă toată cantitatea de produs clorurat la vid.

În urma experiențelor efectuate s-a ales ca mod de lucru metoda a doua de purificare.

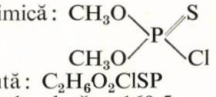
III. METODE DE ANALIZĂ

Conținutul de umiditate în produs este de 0,3—0,5%, determinat prin metoda Karl — Fischer. Produsul obținut în experiențele de laborator a fost analizat prin metoda cromatografică gazoasă cu un aparat Carlo Erba tip B, cu care s-au separat pînă la 20 de componenți. Ca gaz purtător s-a folosit hidrogenul, cu un debit de 170 ml/min.

Temperatura de lucru a coloanei a fost de 140°C.

Caracteristicile fizico-chimice ale DM — Cl

0,0-Dimetilclortiofosfatul (DM — Cl) în stare pură este un lichid incolor, cu miros neplăcut, caracteristic.

Formula chimică: 

Formula brută: $C_2H_6O_2ClSP$

Greutatea moleculară : 160,5

$d_0^0 = 1{,}3350$ [1]

$d_0^{20} = 1{,}3351$ [6]

Punct de fierbere: 57—58°C la 10 mm Hg [20]
65—66°C la 16 mm Hg [1, 2, 9]
70—77°C la 20 mm Hg [10]

Indice de refracție: $n_D^{20} = 1{,}4820$ [1]
$n_D^{25} = 1{,}4840$ [2, 4]
$n_D^{25} = 1{,}4805$ [17]
$n_D^{25} = 1{,}4795$ [10]

Deoarece DM — Cl distilat (94—97%) obținut în laborator conține ca impurități, în cantități mici, circa 15—20 componenți, indicele de refracție nu poate da nici o indicație asupra purității produsului. Singurul mijloc de control este analiza cromatografică gazoasă.

Produsul finit sintetizat (DM — Cl) se prezintă ca un lichid incolor sau slab gălbui cu o greutate volumetrică de 1,25—1,27. Viscozitatea produsului la 20°C este 1,7 cP. DM — Cl distilat și uscat este stabil, fapt verificat după 6—8 luni de depozitare. În prezența umidității, produsul se descompune în timp, cu degajare de acid clorhidric.

Produsul spălat conține 0,3—0,5% apă și se poate folosi ca atare, ca intermediar pentru alte sinteze.

Concluzii

Stabilind ca metodă de sinteză a 0,0-dimetilclor tiofosfatului, metoda de clorurare directă a 0,0-dimetilditiofosforic, s-au studiat în laborator parametrii tehnologici, precum și metoda de purificare a produsului de reacție.

Bibliografie

1. Mandelbaum, I. A., Lamankina, V. I. și Melnikov, N. N. În: Dokl. Akad. S.S.S.R., **96**, 1 954, p. 1 173—1 174. C.A. **49**, 1955, p. 8 844 a.
2. Melnikov, N. N., Mandelbaum, Y. A. și Lamankina, V. I. În: Obsc. Himii, **26**, 1956, p. 2 577—2 579; C.A. **51**, 1957, p. 1 825 ab.
3. Melnikov, N. N. și Mandelbaum, Y. A. Akad. Nauk. S.S.S.R., Trudi **1**, Ac. Konferents, 1955, p. 185—193, Publ. 1957, C.A **52**, 1958, p. 237 c.
4. Melnikov, N. N. și Mandelbaum, Y. A. Tr. Nauchn. hest. po, Udebr. **1**, Insectofug, nr. 158, 1958, p. 117—120; C.A. **58**, 1963, p. 437 c.
5. Melnikov, N. N. și Mandelbaum, Y. A. Brevet U.R.S.S 107007, B. 29, 1957; C.A. **52**, 1958, p. 2 048 d.
6. Mandelbaum, Y. A., Melnikov, N. N. În: J. Obsc. Him., **29**, 1959, p. 283—285, 522—526; C.A. **53**, 21771 c d e f, 1959.
7. Sledzinski, B. și Pastwa, F. Brevet R. P. Polonia, 51138, Cl. A. c. Oln; C.A. **66**, 1967, p. 10 469 c d.
8. Lorenz, W. și Schrader, G. Brevet R. F. a Germaniei 1067017 Cl_{120}; C.A. **56**, 1962, p. 1 482 d.
9. Lemetre, G. Brevet Italia 639015 $Cl_{c07\,f}$ 1962; C.A. **59**, 1963 p. 2 649 e.
10. Flechter, J. H., Hamilton, J. C. și Cassaday, J. T. În: J. Am. Chem. Soc., **72**,1950, p. 2 641.
11. Malatesta, L. și colab. În: Gazz. Chem. Ital., **81**, 1951, p. 596; C.A. **45**, 1951, p. 9 555 h.
12. Ashbolt, R. și Coates, H. Brevet Anglia 656303, 1951; C.A. **46**, 1952, p. 7 581 f.
13. Almași, L. Acad. R.S.R., Filiala Cluj: Studii și cercetări de chimie, **14**, nr. 1, 1963, p. 203; C.A., **61**, 1964, p. 15 968 d.
14. Zevin, S. Brevet S.U.A. 2961456, 1960; C.A., **55**, 1961, p. 18 594 a. Brevet R. F. a Germaniei, 1104501, ($Cl_{120\,f}$) 23/03, 1961; C.A., **56**, 1962, p. 8 684 i.
15. Toy, D. F., Mc. Donald, C. Brevet S.U.A. 2715136, 1955; C.A. **50**, 1956, p. 5 724 c.
16. Vogel, P. W. Brevet S.U.A. 2822374, 1958; C.A., **52**, 1958, p. 10 147 h.
17. Niermann, H. și Cremer, J. Brevet R. F. a Germaniei. 1191369. ($Cl_{co7\,f}$) C.A., **63**, 1965, p. 8 199 f.; Brevet Anglia 1043096. În: J, Appl. Chem., **17**, nr. 1, 1967, p. 220.
18. Harnish, H., Cremer, J. și Niermann, H. Brevet R. F. a Germaniei, 1211170, $Cl_{co7\,f}$; C.A. **64**, 1966, p. 17 425 b.
19. Jonas, H. Brevet R. F. a Germaniei 951718, $Cl_{co7\,f}$, 1956; C.A. **51**, 1957, p. 14 783 c;
20. Chupp, J. P. Brevet S.U.A. 3089890, $Cl_{260—261}$, 1963; C.A., **59**, 1963 ,p. 11 255 c.

Recenzii

E. BERAL şi M. ZAPAN: **„Chimie organică"**, ed. a IV-a Ed. tehnică, Bucureşti, 1969, 729 p., format 175×250 mm.

Apariţia ediţiei a 4-a, într-un tiraj de 10 000 de exemplare este o chezăşie a interesului pe care „chimia organică" îl prezintă în rîndul cititorilor.

Deşi cartea se adresează cadrelor tehnice din producţie, pentru a le reaminti sau actualiza cunoştinţele despre chimia compuşilor organici în contextul problemelor teoretice şi aplicative esenţiale, ea poate fi utilă şi studenţilor din facultăţile unde ştiinţele chimice nu formează disciplina de bază, precum şi studenţilor de la institutele pedagogice şi facultăţile de subingineri. De asemenea, poate folosi pentru consultare şi orientare, candidaţilor care se pregătesc pentru intrarea în facultăţile de chimie ale universităţilor şi institutelor politehnice, precum şi profesorilor de chimie de la liceele de specialitate sau de cultură generală.

Faţă de ediţia precedentă, cartea prezintă substanţiale modificări şi completări. Astfel, mergînd pe linia adoptată la elaborarea ediţiei a 3-a de „chimie anorganică", autorii au cuprins în prima parte a lucrării noţiunile teoretice fundamentale din chimia organică, necesare interpretării teoretice din capitolele de chimie descriptivă. Spre deosebire de ediţia anterioară, această parte introductivă cu privire la compoziţia, structura şi proprietăţile substanţelor organice a fost extinsă prin introducerea unor capitole noi, ca: spectrele moleculelor, proprietăţile magnetice ale moleculelor, tipuri de reacţii organice, teoria acizilor şi bazelor, concomitent cu completări efectuate la capitolele existente, ca, de exemplu, la legături chimice în chimia organică sau la radicali organici liberi.

Expunerea materialului descriptiv s-a făcut după linia logică a clasificării combinaţiilor organice pe funcţiuni, tratîndu-se în ordine funcţiunile simple şi multiple cu halogeni, oxigen, sulf, azot, metale, apoi funcţiunile mixte, compuşi cu schelet poliizoprenic, compuşi heterociclici şi alcaloizi. În această parte descriptivă a lucrării s-a căutat să se introducă şi cele mai importante noţiuni aparţinînd domeniilor de extensiune ale chimiei organice, cum ar fi chimia macromoleculară, biochimia, tehnologia organică. Sînt descrise, astfel, cele mai importante procese tehnologice, formarea, proprietăţile şi utilizările polimerilor, rolul unor produşi naturali, (enzime, vitamine, hormoni) în cadrul proceselor biochimice care au loc în organisme vii. De asemenea, au fost introduse în carte scurte capitole despre detergenţi, antidăunători etc. Tratarea unor asemenea principale noţiuni din domenii anexe chimiei organice ajută la înţelegerea mai bună a importanţei chimiei organice şi contribuie la o informare mai largă a cititorilor.

Figurile bine alese şi îngrijite din prima parte a cărţii, precum şi schemele tehnologice sugestive din partea descriptivă sînt, de asemenea, elemente pozitive ale lucrării.

Ar fi fost însă bine dacă s-ar fi dat mai multă atenţie corecturii finale, întrucît s-au strecurat unele erori, deşi minore, mai ales la formule.

A. JANU, A. T. CERBU, A. DINESCU şi FR. BARCA: **„Calcule şi probleme în practica chimică"**, ediţia a II-a, Ed. tehnică, Bucureşti, 1969, 414 p., format 152,5×215 mm.

Dezvoltarea impetuoasă a chimiei în ultimile decenii, implicaţiile ei în diverse domenii ale ştiinţei şi tehnicii au impus considerarea ei nu numai sub aspect teoretic, ci mai ales, aplicativ. În acest context, o lucrare cu privire la „calcule şi probleme în practica chimică" trebuie privită cu anumit interes.

Prima ediţie a acestei lucrări a apărut în 1964, fiind destinată cadrelor tehnice din producţie, candidaţilor la concursul de admitere în facultăţile de chimie şi chimie industrială din învăţămîntul superior şi chiar studenţilor din anul întîi al acestor facultăţi.

Cum era şi firesc, ediţia a II-a a lucrării apărută după cinci ani a fost revizuită şi îmbunătăţită, pentru a putea corespunde cerinţelor într-un mod cît mai corespunzător. Astfel s-a renunţat la unele capitole cu caracter teoretic, ca, de exemplu, sistemul periodic al elementelor, introducîndu-se în schimb capitole cu privire la teoria proceselor redox, elemente de calcul în analiza chimică cantitativă, metode fizico-chimice de analiză.

În capitolele existente şi în ediţia precedentă exemplele şi problemele au fost revizuite şi completate. Totuşi, ar fi fost bine ca şi rezultatele date să fie revizuite cu atenţie. De exemplu este bine cunoscut că la electroliza apei, rezultă un volum dublu de hidrogen decît de oxigen, şi nu invers aşa cum este indicat ca răspuns la problema 58 (p. 383): 224 Nm^3O_2 şi 112,2 Nm^3H_2 (în loc de 448 Nm^3H_2). De asemenea, se consideră că nu sînt atractive probleme cu peste 10 puncte, aşa cum sînt date la finalul cărţii.

Totuşi, prin restructurările aduse lucrarea vine şi mai mult în ajutorul studenţilor de la chimie din politehnici şi universităţi, celor care urmează facultăţile de subingineri şi institute pedagogice, precum şi cadrelor tehnice din producţie. În parte poate folosi candidaţilor la examenele de admitere în facultăţile de chimie din învăţămîntul superior.

ANDREW P. SAGE: **(Sisteme de reglare optimale).** Prentice Hall, Englewood-Cliffs, NY, 1968, 562 p., format 165 × 240 mm

În ultimul deceniu, problemei optimizării sistemelor tehnice i s-au dedicat numeroase lucrări tratînd, la diverse nivele şi din puncte de vedere diferite, multiplele aspecte ale acestei probleme.

Lucrarea lui A. P. Sage constituie însă o excelentă prezentare a ansamblului aspectelor de bază ale teoriei optimizării sistemelor, presupunînd cunoscute anterior doar conceptele de bază ale teoriei convenţionale a reglării şi servind astfel scopului însuşirii sistematice şi aproape fără dificultăţi a fundamentelor teoriei optimalizării sistemelor.

Tratarea este axată pe principalele probleme care apar în legătură cu optimalizarea sistemelor, şi anume:

— problema reglării sistemelor;
— problema estimării stării sistemelor;
— problema reglării stocastice a sistemelor;
— problema identificării sistemelor (a estimării parametrilor);
— problema reglării adaptive a sistemelor.

În afară de primul capitol, cu caracter general şi introductiv, lucrarea mai conţine 14 capitole şi o anexă, divizate structural în trei părţi mari:

— reglarea optimală cu semnele determinate (capitolele 2, 3, 4, 5, 6, 7);
— estimarea stărilor şi probleme combinate de estimare şi reglare (capitolele 8, 9, 10, 11);
— metodele de calcul pentru optimalizarea sistemelor (capitolele 12, 13, 14, 15).

În conformitate cu această structură, în capitolul 2 se analizează condiţiile de extrem pentru funcţiile de mai multe variabile, iar în capitolul 3 se prezintă conceptele de bază ale calculului variaţional, cu utilizare în optimalizarea sistemelor de reglare continuă.

Următorul capitol este destinat prezentării fundamentelor teoriei bazate pe ecuaţiile Hamilton — Jacobi şi a principiului maximului (Pontryagin), iar în capitolul 5 se examinează mai multe clase de sisteme optimale, de interes tehnic.

În capitolele 6 şi 7 se prezintă formularea principiului maximului la sistemele distante, precum şi la cele cu parametrii distribuiţi.

Primele capitole ale celei de a doua părţi a lucrării tratează problema filtrării optimale pentru semnale stocastice staţionare (cap. 8), precum şi extinderea în cazul semnalelor nestaţionare, prezentînd teoria filtrului Kalman (cap. 9).

În capitolul 10 se prezintă problema estimării stărilor diferite în sistemele liniare, expunîndu-se algoritmul lui Kalman fondat pe teoria deciziilor, iar următorul capitol tratează problemele de controlabilitate a sistemelor şi prezintă problema combinată a estimării şi reglării.

În ultimele capitole se examinează problema analizei sensitivităţii în sistemele optimale (cap. 12), metodele directe de calcul folosite în asemenea sisteme (cap. 13), precum şi alte metode folosite în rezolvarea problemelor optimizării (cap. 14 şi 15).

Anexa lucrării prezintă fundamentele algebrei şi analizei matriciale.

Se remarcă includerea la finele fiecărui capitol a unor probleme legate direct de text, textul însuşi fiind bogat ilustrat printr-o serie de exemple.

În ansamblu, cartea are calităţi didactice şi de prezentare remarcabile, permiţînd cititorului ca, după parcurgerea unui volum rezonabil ca dimensiuni, să-şi fi însuşit fundamentele teoriei sistemelor optimale.

D. Zăvoianu, Cornelia Fulea şi Eugenia Cavadia

CERCETĂRI ASUPRA HIDROLIZEI TIOAMIDELOR

HIDROLIZA ALCALINĂ A UNOR TIOAMIDE ALFA, BETA NESATURATE

Într-o serie de note anterioare [1, 2, 3, 4] s-a studiat influenţa pe care o exercită substituenţii atrăgători sau respingători de electroni grefaţi pe nucleul aromatic ce intră în componenţa unor nitrili alfa, beta nesaturaţi. Cu acest prilej s-a constatat că diverşii substituenţi modifică valorile constantelor de viteză ale reacţiei de hidroliză alcalină a seriei de reacţie, datorită posibilităţii de transmitere a efectului electromer sau inductiv prin intermediul sistemului conjugat de electroni π.

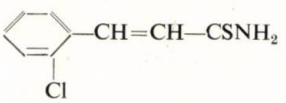
Continuînd cercetările în domeniul reacţiei de hidroliză alcalină a nitrililor şi amidelor, în lucrarea de faţă se prezintă unele rezultate obţinute prin urmărirea comportării la hidroliza alcalină a unei serii de tioamide, alfa, beta nesaturate, cu formula generală:

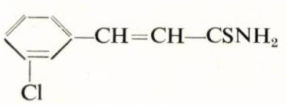
$$Ar—CH=CH—CSNH_2$$

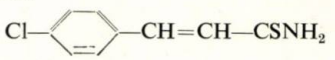
Tioamidele au fost sintetizate după metodele cunoscute şi prezintă caracteristicile indicate în literatura de specialitate [5].

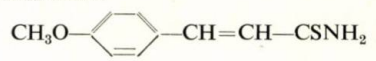
S-au studiat următoarele tioamide alfa, beta nesaturate:

— tiocinamamida $C_6H_5—CH=CH—CSNH_2$

— *o*-clortiocinamamida 

— *m*-clortiocinamamida 

— *p*-clortiocinamamida 

— *p*-metoxitiocinamamida 

Hidroliza lor alcalină s-a făcut după tehnica experimentală cunoscută [6], rezultatele fiind consemnate în tabelele 1 şi 2, coloanele avînd următoarea semnificaţie:

t — timpul, exprimat în ore;

x — cantitatea de amoniac degajată la momentul t, exprimată în moli/l;

k_2 — constanta de viteză a reacţiilor de ordinul II calculată după ecuaţia:

$$k = \frac{1}{t} \cdot \frac{1}{b-a} \ln \frac{a(b-x)}{b(a-x)}$$

Discutarea rezultatelor

Examinînd datele cinetice cuprinse în tabelele 1 şi 2, se constată că reacţia de hidroliză alcalină a seriei de tiocinamamide se desfăşoară după mecanismul reacţiilor bimoleculare cu mase neechivalente, ceea ce arată că stadiul determinant al reacţiei este atacul nucleofil al ionului OH^- asupra grupării funcţionale tioamidă:

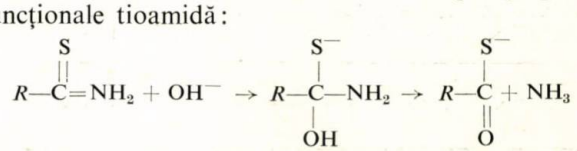


Tabela 1

HIDROLIZA SERIEI TIOCINAMAMIDELOR LA 99,8°C

$a = 0{,}2480$ moli/l; $b = 0{,}9980$ moli/l

Tiocinamamida		*o*-Clortiocinamamida		*m*-Clortiocinamamida		*p*-Clortiocinamamida		*p*-Metoxitiocinamamida	
t, h	x	t, h	x	t, h	x	t, h	x	t, h	x
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
1,25	0,0530	0,75	0,0330	1,5	0,0650	1	0,0430	0,33	0,0080
1,5	0,0660	1	0,0410	1,75	0,0780	1,25	0,0530	0,5	0,0090
1,75	0,0760	1,25	0,0510	2	0,0910	1,5	0,0650	0,66	0,0110
2	0,0830	1,5	0,0600	2,25	0,0960	1,75	0,0730	0,82	0,0160
2,25	0,0880	1,75	0,0700	2,5	0,0990	2	0,0810	1	0,0210
2,5	0,0930	2	0,0760	2,75	0,1050			1,16	0,0260
2,75	0,0980			3	0,1100			1,33	0,0310
3	0,1040							1,5	0,0360
3,25	0,1090							1,66	0,0410
$k_{mediu} = 0{,}20 \pm 0{,}01$ 1/mol. h;		$k_{mediu} = 0{,}19 \pm 0{,}01$ 1/mol. h;		$k_{mediu} = 0{,}22 \pm 0{,}01$ 1/mol. h		$k_{mediu} = 0{,}20 \pm 0{,}01$ 1/mol. h;		$k_{mediu} = 0{,}09 \pm 0{,}01$ 1/mol. h.	

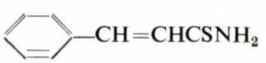
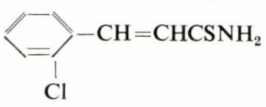
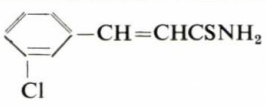
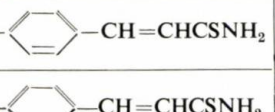
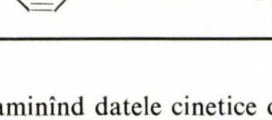
Tabela 2

HIDROLIZA SERIEI TIOCIANAMIDELOR LA 117°C
$a = 0{,}2480$ moli/l; $b = 0{,}9980$ moli/l

Tiocinamamida		*o*-Clortiocinamamida		*m*-Clortiocinamamida		*p*-Clortiocinamamida		*p*-Metoxitiocinamamida	
t, h	*x*	*t*, h	*x*	*t*, h	*x*	*t*, h	*x*	*t*, h	*x*
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0,5	0,0383	0,25	0,0117	0,25	0,0191	0,25	0,0181	0,25	0,0096
0,75	0,0531	0,5	0,0340	0,5	0,0478	0,5	0,0287	0,75	0,0191
1	0,0669	0,75	0,0510	0,75	0,0659	0,75	0,0446	1	0,0425
1,25	0,0765	1	0,0637	1	0,0744	1	0,0584	1,5	0,0563
		1,25	0,0744	1,25	0,0818	1,5	0,0839	1,75	0,0658
		1,5	0,1007	1,5	0,0924	1,75	0,0913	2	0,0775
				1,75	0,0998			2,25	0,0839
$k_{mediu} = 0{,}32 \pm 0{,}01$ 1/mol. h;		$k_{mediu} = 0{,}33 \pm 0{,}01$ 1/mol. h;		$k_{mediu} = 0{,}36 \pm 0{,}01$ 1/mol. h		$k_{mediu} = 0{,}28 \pm 0{,}01$ 1/mol. h;		$k_{mediu} = 0{,}19 \pm 0{,}01$ 1/mol. h.	

Pe baza constantelor de viteză s-au determinat parametrii de activare, care sînt trecuți în tabela 3.

Tabela 3

Tioamida	$k_{99,8°C}$, 1/mol·h	$k_{117°C}$, 1/mol·h	E kcal/mol	$\Delta H^{\neq}$ kcal/mol	$\Delta S^{\neq}_{u \cdot e}$
	0,20	0,32	9	8,2	—55
	0,19	0,33	9,4	8,6	—54
	0,22	0,36	8,5	7,7	—57
	0,20	0,28	5,4	4,6	—65
	0,09	0,19	12,2	11,4	—47

Examinînd datele cinetice din tabela 3, se observă că reacția de hidroliză alcalină a tioamidelor derivate de la tiocinamamidă are loc destul de ușor, după cum arată constantele de viteză mari și energiile de activare coborîte. Se mai observă că introducerea de substituenți în molecula tioamidei de referință, tiocinamamidei, nu duce la modificări substanțiale ale constantelor de viteză și energiilor de activare, ele avînd, în general, valori de același ordin de mărime.

Dacă se examinează valorile parametrilor de activare, entalpia de activare și entropia de activare, se observă că, în seria tioamidelor studiată, atît entalpia de activitate, cît și entropia de activare prezintă valori scăzute, întocmai ca și energiile de activare. Valorile scăzute ale entalpiei de activare și entropiei de activare indică existența unor efecte inductive și electromere, care se transmit prin intermediul sistemului conjugat de electroni π, facilitînd reducerea numărului de niveluri energetice disponibile pentru starea de tranziție mai mult decît pentru starea inițială. Între izomerii care au clorul în poziția orto sau meta, practic nu se observă deosebiri de comportare.

Interesantă pare comportarea izomerului cu clorul în poziția para, *p*-clortiocinamamida, care prezintă valori extrem de scăzute atît pentru energia de activare, cît și pentru entalpia și entropia de activare. Probabil suprapunerea efectelor electromer și inductiv determină atenuarea completă a inhibiției polare a solvatării, permițînd astfel orientarea moleculelor solventului în jurul centrului de reacție în starea de tranziție mai mult decît în starea inițială, numărul mișcărilor interne ale radicalilor legați de centrul de reacție scăzînd simțitor.

În cazul termenului care conține un alt substituent, și anume *p*-metoxitiocinamamida, energia de activare, entalpia de activare și entropia de activare prezintă o ușoară creștere față de valorile corespunzătoare ale tiocinamamidei, probabil datorită intervenției efectului de inhibiție polară a solvatării, care împiedică orientarea moleculelor solventului în jurul centrului de reacție în starea de tranziție mai mult decît în starea inițială, permițînd în acest mod creșterea mișcărilor interne ale radicalilor legați de centrul de reacție.

În concluzie, se poate aprecia că și în cazul tioamidelor pot interveni în reacția de hidroliză alcalină efecte de natură polară, care se pot transmite cu ușurință prin intermediul sistemului conjugat de electroni π.

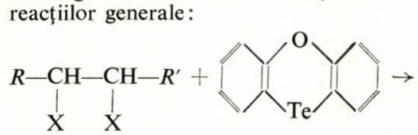
Bibliografie

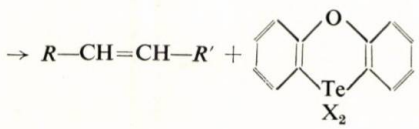
1. Angelescu, E., Vasiliu, G. și Zăvoianu, D. În: Studii și cercetări de chimie, Acad. R.P.R., București, 3—4, 1962, p. 317.
2. Zăvoianu, D. și Mori, A. În: Rev. Chim., 6, 1967, p. 324.
3. Zăvoianu, D. și Mori, A. În: Rev. Chim., 7, 1967, p. 395.
4. Zăvoianu, D. În. Analele Univ. Buc., Seria științele naturii 2, 1967, p. 21.
5. Sydney Arher, Arko Ruddy. Brit. pat. 674246, 1952. În: C.A. 1953, p. 7 538.
6. Angelescu, E., Vasiliu, G., Zăvoianu, D. și Nan, F. În: Studii și cercetări de chimie, Acad. R.P.R., București, 3, 1961, p. 459.

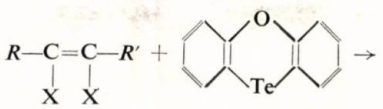
★ ★ ★ SCURTE COMUNICĂRI ★ ★ ★

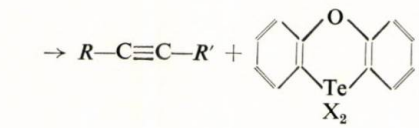
A. Gioabă și O. Maior: **Dehalogenări cu fenoxatelurină**

Ușurința obținerii fenoxatelurin-10,10-dihalogenurilor [1, 3], precum și stabilitatea acestor compuși, în comparație cu fenoxatiin-10,10-dihalogenurile respective [4, 5] au determinat studierea comportării fenoxatelurinei ca agent de dehalogenare. În această lucrare s-a efectuat o serie de dehalogenări cu fenoxatelurină, conform reacțiilor generale:





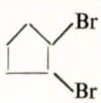
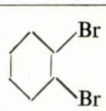
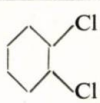
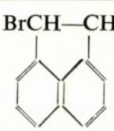




După cum reiese din tabela 1, reacția de dehalogenare s-a efectuat atît în prezența cît și în absența solvenților. Utilizarea reacțiilor în prezența solvenților poate constitui totodată și o metodă convenabilă pentru sinteza fenoxatelurin-10,10-dibromurilor și fenoxatelurin-10,10-diiodurilor. Deoarece 1,2-diclorciclo-hexanul este rezistent la dehalogenare cu fenoxatelurină, spre deosebire de 1,2-dibromciclohexan, care trece ușor în ciclohexenă, se presupune că nici vicinal difluorurile nu se vor putea dehalogena în aceste condiții (energia legăturii C—F fiind mai mare decît a legăturii C—Cl).

S-a efectuat, de asemenea, reacția unor fenoxatelurine cu fenoxatiin-10,10-di-

Tabela 1

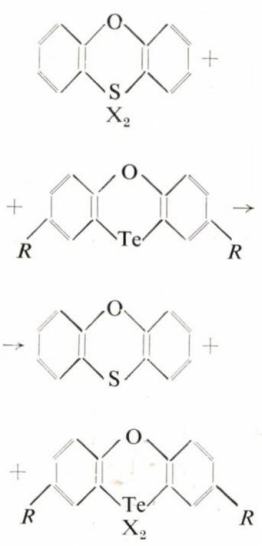
Nr. crt.	Derivați vicinal dihalogenați			Derivați nesaturați rezultați			Solvent	Timp de reacție, min	Temp. de reacție, °C	Fenoxatelurin 10,10-dihalogenura rezultată	
	denumire	formulă	lit.	formulă	lit.	rd. %				X	rd. %
1	1,2-dibrometan	$CH_2Br—CH_2Br$	6	$CH_2 = CH_2$	6		—	5	127	Br	69,2
2	1,2-dibromciclo-pentan (trans)		7		18	83,3	—	5	—	Br	85
3	1,2-dibromciclo-hexan (trans)		8		18	62,4	—	10	193	Br	68,6
4	1,2-diclorciclo-hexan (trans)		9	—	—	—	—	90	187	—	—
5	1,2-dibrom-1-fenil-etan	$C_6H_5—CHBr—CH_2Br$	10	$C_6H_5—CH=CH_2$	19	76,9	—	3	140	Br	94,7
6	1,2-dibrom-1,2-difenil-etan (meso)	$C_6H_5—CHBr—CHBr—C_6H_5$	11	—	—	—	— MN		— —	— —	— —
7	9,10-dibrom-acenaften		12		20	22,6*	XL	20	130	Br	79,3
8	ac. 2,3-dibrom-butiric	$CH_3—CHBr—CHBr—COOH$	13	$CH_3—CH=CH—COOH$ (*trans*)	21	75	TL	30	110	Br	80,4
9	ac. 23-dibrom-3-fenil-propionic	$C_6H_5—CHBr—CHBr—COOH$	14	$C_6H_5—CH=CH—COOH$ (*trans*)	22	93,3	MN	40	128—135	Br	80,4
10	2,3-dibrom-3-fenil-propionatul de etil	$C_5H_5—CHBr—CHBr—COOC_2H_5$	15	$C_6H_5—CH=CH—COOC_2H_5$	23	88,9	—	10	90—110	Br	95
11	1,2-diiod-1-fenil-etena	$C_6H_5—CJ=CHJ$	16	$C_6H_5—C\equiv CH$	24	80	—	20	140	J	92,5
12	ac. 2,3-diiod cinamic	$C_6H_5—CJ=CJ—COOH$	17	$C_6H_5—C\equiv C—COOH$	14	87	MN	10	120—126	J	74,5

* După două recristalizări din etanol și sublimare în vid; MN = α-metil naftalină; TL = toluen; XL = *p*-xilen.

Tabela 2

Nr. crt.	Fenoxatiin-10,10-dihalogenura intrată în reacție		Fenoxatelurin-10,10-dihalogenura rezultată din reacție			Literatură	Solventul folosit	Temp. de reacție, °C
	X	denumire	*R*	denumire	rd. %			
1	Cl	fenoxatiin-10,10-diclorura	H	fenoxatelurin-10,10-diclorura	96,5	1	CCl_4 anh.	20
2	Br	fenoxatiin-10,10-dibromura	H	fenoxatelurin-10,10-dibromura	94,3	1	C_6H_6 anh.	20
3	Br	fenoxatiin-10,10-dibromura	CH_3	2,8-dimetilfenoxatelurin-10,10-dibromura	96	25	C_6H_6 anh.	20
4	Br	fenoxatiin-10,10-dibromura	F	2,8-difluorfenoxatelurin-10,10-dibromura	94,6	26	C_6H_6 anh.	20
5	Br	fenoxatiin-10,10-dibromura	Cl	2,8-diclorfenoxatelurin-10,10-dibromura	95,3	3	C_6H_6 anh.	20

bromura, și fenoxatiin-10,10-diclorura, constatîndu-se și în acest caz o acțiune dehalogenantă a fenoxatelurinelor:



unde X=Cl, Br și *R*=H, CH_3, F, Cl.
Această reacție are loc cu randamente bune, în cîteva minute, prin tratarea unei soluții de fenoxatelurină cu cantitatea echivalentă din fenoxatiin-10,10-dihalogenura corespunzătoare (tabela 2).

Partea experimentală

Materiile prime au fost sintetizate după indicații de literatură (tabela 1), iar compușii nesaturați au fost comparați cu probe autentice.

1. *Dehalogenarea* 1,2-*dibromciclopentanului*
Într-un balon de 50 ml prevăzut cu refrigerent ascendent se introduc 8 g dibromciclopentan și 18 g fenoxatelurină. Amestecul se încălzește treptat pînă începe o reacție exotermă, care se termină în circa 3—5 min. Din amestecul de reacție, ciclopentena se distilă, obținîndu-se 2,5 ml produs corespunzător caracteristicilor descrise în literatură. Reziduul din balon se spală cu benzen anhidru, obținîndu-se 15,05 g fenoxatelurin-10,10-dibromură, sub formă de foițe aurii p.t. 290—2° (desc.) lit. p.t. 290° (desc.) [1]].
În mod analog s-au obținut ciclohexena, stirenul și etena. 2,3-Dibrom-3-fenilpropionatul de etil s-a dehalogenat asemănător, cu observația că amestecul de reacție a fost extras cu eter (fenoxatelurin-10,10-dibromura fiind insolubilă). După îndepărtarea eterului și distilare în vid, rezultă *trans*-cinamatul de etil.

1,2-Diiod-1-feniletena a fost deiodurată în absența solventului (sub 20—30 torr), cînd distilă circa 40% din fenilacetilenă. Restul de fenilacetilenă se recuperează extrăgînd cu eter reziduul de fenoxatelurin-10,10-diiodură. Fenilacetilena obținută a dat un spectru I.R. (în CCl_4) identic cu o probă autentică. Din reacția 1,2-dibrom-1,2-difeniletanului cu fenoxatelurină nu s-a putut izola stilben (atît în absența, cît și în prezența α-metilnaftalinei).

2. *Dehalogenarea acidului* 2,3-*dibrom*-3-*fenilpropionic*

3,1 g acid 2,3-dibrom-3-fenilpropionic se tratează cu 3 g fenoxatelurină în 15 ml α-metilnaftalină. Se încălzește treptat pe sită sub agitare ocazională. Cînd temperatura soluției omogene atinge aproximativ 130°C, încep să apară foițe aurii de fenoxatelurin-10,10-dibromură. Încălzirea a durat circa 40 min. După răcire se separă cristalele prin filtrare, iar în filtrat a fost precipitat acidul cinamic, cu eter de petrol la rece. După recristalizare din alcool-apă se obțin aproximativ 1,4 g acid *trans*-cinamic, cu p.t. 131—132°C. Punctul mixt de topire cu o probă autentică n-a dat depresiune.

Asemănător a fost dehalogenat acidul 2,3-dibrombutiric folosind ca solvent toluenul. După separarea prin filtrare a fenoxatelurin-10,10-dibromurii se îndepărtează solventul în vid, iar reziduul se recristalizează din apă-alcool, obținînd acidul *trans*-crotonic. Pentru obținerea acidului fenilpropiolic, acidul 2,3-diiodcinamic se deiodurează în condiții asemănătoare, folosind ca solvent α-metilnaftalina. După filtrarea fenoxatelurin-10,10-diiodurii filtratul este extras cu o soluție de carbonat de sodiu 10%. Din soluția apoasă, acidul fenilpropiolic este precipitat la rece cu acid sulfuric 20%. O recristalizare din apă și apoi din tetraclorură de carbon dă acidul pur cu p.t. 135—137°C (descompunere), fără depresiunea punctului mixt de topire cu o probă autentică.

9,10-Dibromacenaftenul s-a dehalogenat în prezența *p*-xilenului. După separarea dibrom-10,10-fenoxatelurinei și îndepărtarea solventului, acenaftilenul a fost purificat prin recristalizare și sublimare în vid.

3. *Reacția fenoxatelurinelor cu fenoxatiin*-10,10-*dihalogenuri*

În 0,02 moli fenoxatelurină dizolvată în 50 ml benzen anhidru se adaugă 0,02 moli fenoxatiin-10,10-dibromură. Depune imediat fenoxatelurin-10,10-dibromura care se filtrează. Din filtrat, prin evaporare, se obține fenoxatiina cu randament aproape cantitativ.
Analog se lucrează și cu fenoxatelurinele 2,8-disubstituite cuprinse în tabela 2.
Datorită hidrolizei rapide a fenoxatiin-10, 10-diclorurii, reacția cu această substanță s-a efectuat într-o instalație adecvată, în absența umidității.

Bibliografie

1. Drew, H. D. K. În: J. Chem. Soc., 1926, p. 223.
2. Vasiliu, G., Gioabă, A. și Maior, O. În: Anal. Univ. Buc., Seria chimie, **15**, 1967, p. 57.
3. Vasiliu, G. și Gioabă, A. În: Rev. Chim., **19**, 1968, p. 253.
4. Irie, T. În: J. Fac. Sci. Hokkaido Univ., **4**, 1951, p. 70.
5. Maior, O. Teză de doctorat, Univ. București, 1965.
6. Tănăsescu, I. și Ionescu, M. Lucrări practice de chimie organică, Ed. tehnică, București, 1957, p. 66.
7. Winstein, S. și Roberts, R. M. În: J. Am. Chem. Soc., **75**, 1953, p. 2 299.
8. * * * Org. Syntheses, Coll. II, p. 171.
9. Böhme, H. și Schmitz, R. În: Chem. Ber., **88**, 1955, p. 360.
10. Fiesselmann, H. și Sasse, K. În: Chem. Ber., **89**, 1956, p. 1 786.
11. * * * Org. Syntheses, Coll. III, p. 350.
12. Greeme, F. D., Remers, W. A. și Wilson, J. W. În: J. Am. Chem., Soc. **79**, 1957, p. 1 416.
13. Seifert, P., Vogel, E., Rossi, A. și Schinz, H. În: Helv. Chim. Acta, **33**, 1950, p. 731.
14. Reimer, M. În: J. Am. Chem. Soc., **64**, 1942, p. 2 510.
15. * * * Org. Syntheses, Coll. II, p. 270.
16. Peratoner, A. În: Gaz. Chim. Ital., **22**, nr. 2, 1892, p. 69.
17. Houben-Weyl, Methoden der org. chem. V/4, Stuttgart, 1960, p. 534.
18. Schwetlick, K., Organikum. VEB deutscher Verlag der Wissenschaften Berlin, 1962, p. 200.
19. Gautier, D. și Gautier, P. În: Bull. Soc. Chim. France, **53**, 1933, p. 323.
20. Anderson, A. G. și Anderson, R. G. În: J. Am. Chem. Soc., **77**, 1955, p. 6610.
21. Anwers, K. și Wissebach, H. În: Chem. Ber., **56**, 1923, p. 715.
22. Tănăsescu, I. și Ionescu, M. Lucrări practice de chimie organică, București, Ed. tehnică, 1957, p. 142.
23. * * * Org. Syntheses, Coll. I, p. 252.
24. * * * Org. Syntheses, Coll. IV, p. 763.
25. Sahini, V., Gioabă, A. și Volanschi, E. Lucrare nepublicată.
26. Vasiliu, G. și Gioabă, A. În: Rev. chim. **20**, nr. 6, 1969, p. 357.

Gr. Pop și I. Hogea

Cercetarea catalizatorilor pe bază de vanadiu-molibden prin metoda spectroscopiei în infraroșu

Amestecul de oxizi V_2O_5 — MoO_3 constituie componența de bază a catalizatorilor pentru oxidarea benzenului la anhidridă maleică, reacție căreia, în ultimii ani, i s-a acordat o importanță practică deosebită. Comunicări recente arată că acest catalizator are șanse de a fi aplicat în două procese tehnologice noi de mare perspectivă, și anume: oxidarea fracțiunii C_4 la anhidridă maleică și amooxidarea propilenei la acrilonitril în strat fix de catalizator.

Aceasta este în măsură să justifice numărul relativ mare de studii privind sistemul V—Mo—O.

Literatura de brevete indică drept compoziții active în reacția de oxidare catalitică a benzenului la anhidrida maleică, catalizatori pe bază de V_2O_5—MoO_3, care conțin între 5 și 50% molare MoO_3. Sundholm, Andersen și Magneli [1], de asemenea Tarama, Teranishi și Yasui [2] au pus în evidență, prin determinări roentgeno-structurale, apariția de faze noi în amestecurile de oxizi V_2O_5—MoO_3.

Prin cercetarea sistematică a activității catalitice a unor amestecuri de V_2O_5—MoO_3, cu compoziție cuprinsă între 0 și 100% MoO_3, Battacharia și colaboratorii [3] și Joffe și colaboratorii [4] stabilesc că activitatea catalitică optimă o prezintă catalizatorul depus pe Kieselguhr, care conține în jur de 30% mol MoO_3.

Nu s-a putut stabili nici o relație între suprafața specifică a catalizatorilor și activitatea lor, însă s-a găsit o influență certă a suprafeței suportului.

Pentru a elimina această influență s-au reluat aceste încercări cu catalizatori în care substanța activă a fost depusă pe un suport cu suprafață specifică neglijabilă (aluminiu metalic) și s-a găsit că activitatea catalitică optimă o prezintă catalizatorul V_2O_5—MoO_3, în care raportul oxizilor este echimolecular, deci care conțin 50% mol MoO_3 [5].

Un rezultat similar, însă mai concludent, s-a găsit în cazul catalizatorilor V_2O_5—WO_3 [5] și V_2O_5—UO_3 [6]. De asemenea s-a reușit să se pună în evidență relații de proporționalitate între activitatea catalitică a amestecurilor de oxizi V_2O_5—MoO_3, V_2O_5—WO_3 și V_2O_5—UO_3 și conductibilitatea electrică specifică a probelor, de asemenea între activitatea catalitică și energia de activare a conductibilității electrice [7].

Apariția proprietăților catalitice și de semiconductori remarcabile ale amestecurilor echimoleculare de oxizi, autorii au pus-o pe seama apariției la această compoziție a unor legături chimice noi, sau cu alte cuvinte, formarea unui compus chimic (V, Mo, O) bine definit. Într-o lucrare recentă, Joffe și colaboratorii [8] arată, prin determinări roentgenografice, că acest compus se formează într-adevăr la 400°C, deci tocmai la temperatura la care s-a sintetizat catalizatorul. Existența compusului echimolecular MoO_8V_2 este dovedită recent prin stabilirea diagramei solid-lichid a sistemului V_2O_5—MoO_3 [9] și prin determinări termogravimetrice [10].

Într-o altă lucrare, Ejkova, Joffe și colaboratorii [11] susțin, pe bază de determinări roentgenografice și de rezonanță magnetică nucleară, că activitatea catalitică maximă a catalizatorului V_2O_5—MoO_3 se găsește la limita de solubilitate a fazei MoO_3 în V_2O_5, limită care corespunde la un conținut de 30% molare MoO_3 în amestecul de oxizi. Lucrul de extracție a electronului $\Delta\varphi$ prezintă un maximum caracteristic în zona compozițiilor echimoleculare ale amestecurilor de oxizi V_2O_5—MoO_3. Pe de altă parte, într-o lucrare recentă, Munch și Pierron [12] arată, pe bază de determinări roentgenografice, că, de fapt, nu se formează o soluție solidă a MoO_3 în V_2O_5, ci o fază nouă, cu compoziția $Mo_6V_9O_{40}$, care prin reducere trece în compusul $Mo_4V_6O_{25}$.

În acești compuși raportul între V și Mo este de 3:2, deci un conținut de 42,1% mol MoO_3.

Autorii citați determină de asemenea, spectrele I.R. ale acestor compuși și arată că $Mo_4V_6O_{25}$ este caracterizat prin cinci benzi de absorbție, în timp ce compusul $Mo_6V_9O_{40}$ prezintă numai trei benzi slabe, ultimul având deci un caracter metalic mai pronunțat.

Acest ultim rezultat, cît și faptul că metoda de preparare a catalizatorului utilizată de cercetătorii americani Munch și Pierron diferă de cea utilizată de autori, care este mai curînd similară cu metoda descrisă de Joffe, au determinat întreprinderea unui studiu mai detaliat în ceea ce privește structura amestecurilor de oxizi V_2O_5—MoO_3 de compoziție variabilă prin cercetarea spectrelor lor de absorbție în I.R.

Partea experimentală

Probele de catalizatori au fost preparate prin reducerea metavanadatului de amoniu cu acid oxalic la 70°C, amestecarea în soluție cu molibdat de amoniu, evaporarea la sec și calcinarea la 400°C în aer, timp de 48 de ore. S-a preparat, de asemenea, compusul $Mo_6V_9O_{40}$, descris în lucrarea cercetătorilor americani [12], prin amestecul oxizilor MoO_3 și V_2O_5, în raportul molar 2:3 și calcinarea la 600°C, timp de 7 zile.

Compoziția catalizatorilor V_2O_5—MoO_3 a fost variată între 0 și 100% MoO_3.

Spectrele de absorbție în I.R. ale probelor s-au înregistrat cu un spectrofotometru Leitz-Wetzlar model 3 G, cu dublu fascicul în pastile de KBr, de concentrație 0,2%.

Pastila s-a obținut la o presiune de 22 t/cm², timp de 5 min, după ce incinta în care s-a făcut pastila a fost vidată.

Înainte de pastilare proba a fost uscată timp de 2 ore la o temperatură de 400°C.

Rezultate experimentale

În figura 1 sînt prezentate spectrele de absorbție în I.R. ale V_2O_5 și MoO_3, în domeniul 2,5—19 μ. Sepectrele acestor compuși conțin, în acest domeniu, trei benzi distincte și intense, și anume: la 9,78, 12,2 și 16,6 μ, în cazul V_2O_5, și la 10,14, 11,5 și 17,1 μ, în cazul MoO_3. În cazul V_2O_5 banda de absorbție de la 9,78 μ se datorește vibrației de valență a legăturii V = O celei mai scurte, în timp ce banda mai lată de la 12,2 μ trebuie atribuită suprapunerii vibrațiilor de legătură V—O de lungime variabilă, contribuția cea mai importantă revenind legăturii V—O celei mai lungi [13]. S-au obținut aceleași semnificații benzilor de la 10,14 și 11,5 μ din spectrul de absorbție I.R. al MeO_3.

Tabela 1

Nr. crt.	MoO_3, % mol	V_2O_5, % mol
1	10	90
2	25	75
3	50	50
4	75	25
5	90	10

În acest ultim caz, banda lată în jur de 12 μ este separată în două benzi distincte, una lată la 11,5 μ și una mai slabă, dar îngustă la 12, 22 μ.

Curba *c* din figura 1 reprezintă spectrul I.R. al unei probe constînd dintr-un amestec fizic echimolecular de V_2O_5—MoO_3. Liniile oxizilor puri apar distincte și nedeplasate (cu excepția benzilor late din jur de 17 μ care se suprapun).

În continuare s-au înregistrat spectrele de absorbție în I.R. ale catalizatorilor V_2O_5 — MoO_3, cu raporturi diferite între cei doi oxizi de bază. Compozițiile studiate sînt prezentate în tabela 1.

În figurile 2 și 3 curbele *a* reprezintă spectrele I.R. ale catalizatorilor V_2O_5—MoO_3, care conțin 10% mol V_2O_5, respectiv 10% molare MoO_3. În aceste cazuri oxizii de bază își păstrează poziția benzilor caracteristice. Deci, la această compoziție nu apar încă modificări structurale evidente. În figurile 2 și 3 curbele *b* reprezintă spectrele de absorbție în I.R. ale catalizatorilor V_2O_5—MoO_3, care conțin 25% mol V_2O_5, respectiv 25% mol MoO_3.

În aceste spectre componența în exces își păstrează liniile caracteristice, însă mult diminuate, dar apare o nouă bandă la aproximativ 10,5 μ, ceea ce dovedește formarea unei faze noi.

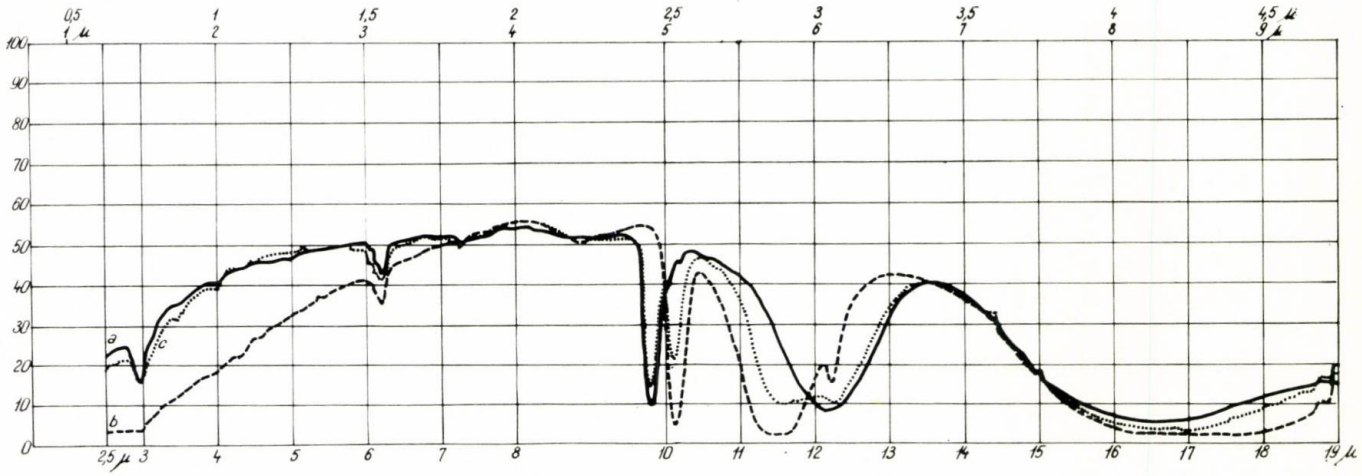


Fig. 1. Spectrele de absorbție în I.R. ale oxizilor de vanadiu și molibden în domeniul 2,5—19 μ:
a — pentaoxidul de vanadiu; *b* — trioxidul de molibden; *c* — amestecul fizic echimolecular de V_2O_5 și MoO_3.

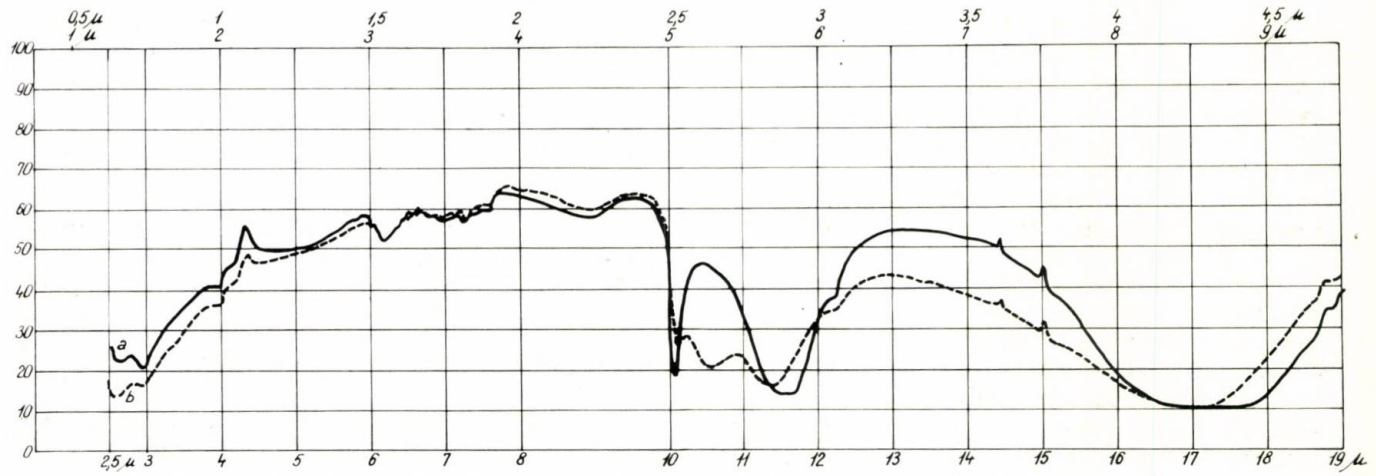


Fig. 2:
a — spectrul catalizatorului $V_2O_5-MoO_3$ conținînd 10 % mol de V_2O_5; *b* — spectrul catalizatorului $V_2O_5-MoO_3$ conținînd 25 % mol V_2O_5.

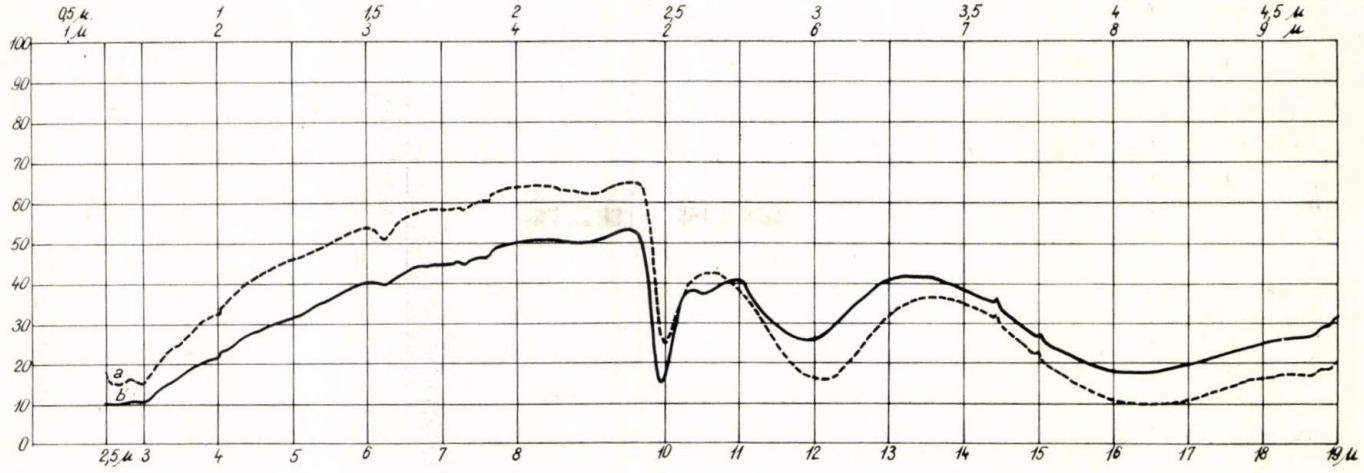


Fig. 3:

a — spectrul catalizatorului V_2O_5 — MoO_3 conținînd 10%mol MoO_3; *b* — spectrul catalizatorului V_2O_5 — MoO_3 conținînd 25%mol MoO_3.

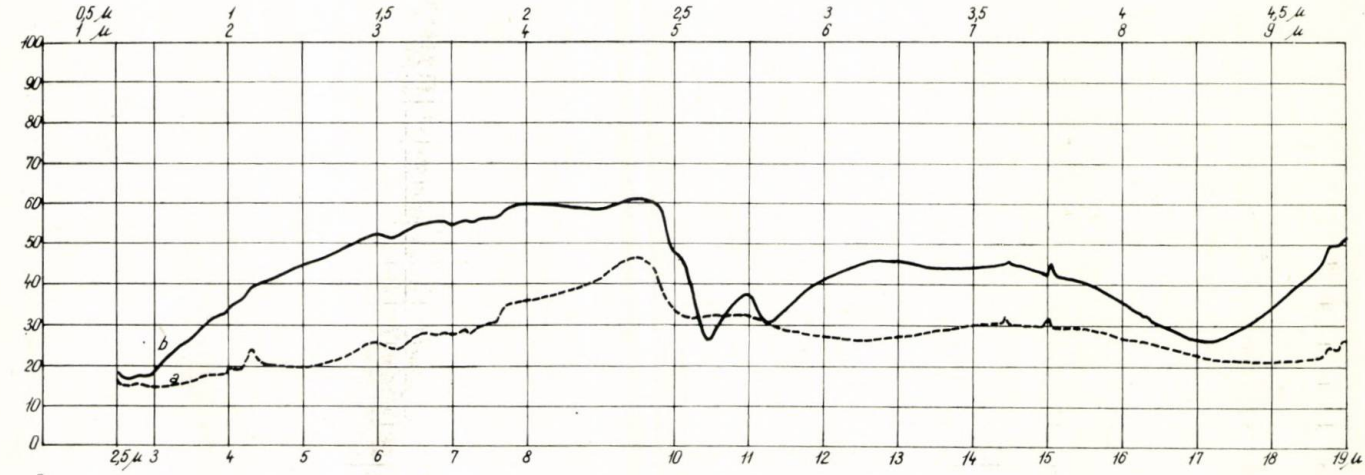


Fig. 4:

a — spectrul catalizatorului echimolecular V_2O_5 — MoO_3 (50% mol MoO_3 și 50%mol V_2O_5); *b* — spectrul de absorbție în I.R. a compusului $Mo_6V_9O_{40}$.

În spectrul de absorbție I.R. al catalizatorului echimolecular (50% mol V_2O_5 și 50% mol MoO_3) prezentat în figura 4 *a*, benzile caracteristice oxizilor de bază dispar și se accentuează în schimb banda de la aproximativ 10,5 μ, caracteristică fazei noi. Spectrul de absorbție al catalizatorului echimolecular în domeniul 2,5—19 μ este constituit din trei benzi caracteristice, și anume: 10,46, 11,29 și 17,2 μ.

Aceasta dovedește că avem de-a face cu un compus chimic nou, și nu cu un amestec al celor doi oxizi. După cum rezultă din compararea acestui spectru cu spectrul de absorbție în I.R. al compusului $Mo_6V_9O_{40}$ (fig. 4 *b*), preparat după indicațiile din lucrarea [12], catalizatorul echimolecular preparat de autori este apropiat, dar diferit totuși de compusul $Mo_6V_9O_{40}$ atît în ceea ce privește poziția benzilor de absorbție, cît și mărimea absorbției.

Rezultă că substanța catalitică activă preparată de autori este constituită dintr-o fază unitară, probabil compusul notat de J o f f e și colaboratorii săi prin simbolul (Mo—V—O) 400.

În cazul catalizatorilor utilizați practic aceste relații se complică și mai mult, ca urmare a interacțiunilor substanță activă — suport. Acest lucru rezultă în mod evident din analiza spectrelor de absorbție în I.R. (fig. 5 și 6) ale compozițiilor prezentate în tabela 2.

Tabela 2

Nr. crt.	Compoiția analizată	Observații
1	TiO_2	suport
2	MgO	suport
3	$V_2O_5.MoO_3/TiO_2$	Amestec fizic faza activă ($V_2O_5.MoO_3$ echimolecular)-suport (TiO_2)
4	$V_2O_5.MoO_3/MgO$	Amestec fizic faza activă ($V_2O_5.MoO_3$ echimolecular)-suport (MgO)
5	$V_2O_5.MoO_3 — TiO_2$	Catalizator V — Mo — Ti
6	$V_2O_5.MoO_3$—MgO	Catalizator V — Mo — Mg

TiO_2 și MgO, substanțe utilizate în mod curent ca suporți pentru catalizatorii pe bază de vanadiu-molibden, nu prezintă benzi de absorbție în domeniul 8—12 μ (fig. 5 *a*, respectiv 6 *a*).

Amestecurile fizice de suport-catalizator (fig. 5 *b* și 6 *b*) prezintă în acest domeniu benzile nemodificate ale compusului V_2O_5—MoO_3. Spectrele de absorbție în I.R. ale catalizatorilor de $V_2O_5 . MoO_3/TiO_2$ și $V_2O_5 . MoO_3/MgO$ prezentate în figurile 5 *c*, respectiv 6 *c* sînt diferite între ele și, de asemenea, diferite

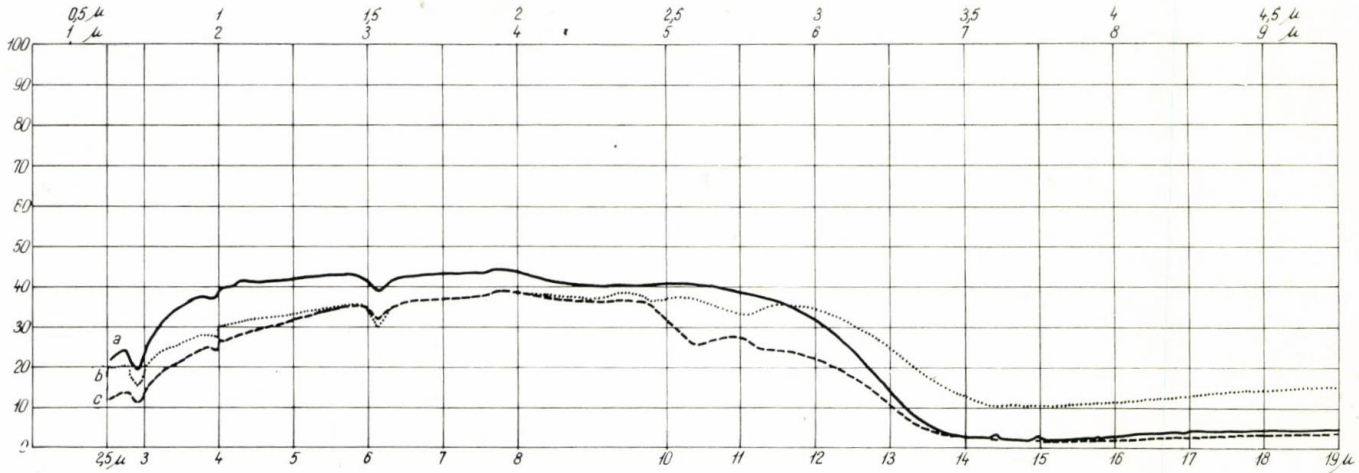


Fig. 5:

a—spectrul de absorbție în I.R. a TiO_2; *b*—spectrul amestecului fizic catalizator-suport de TiO_2; *c*—spectrul de absorbție a catalizatorului $V_2O_5-MoO_3/TiO_2$.

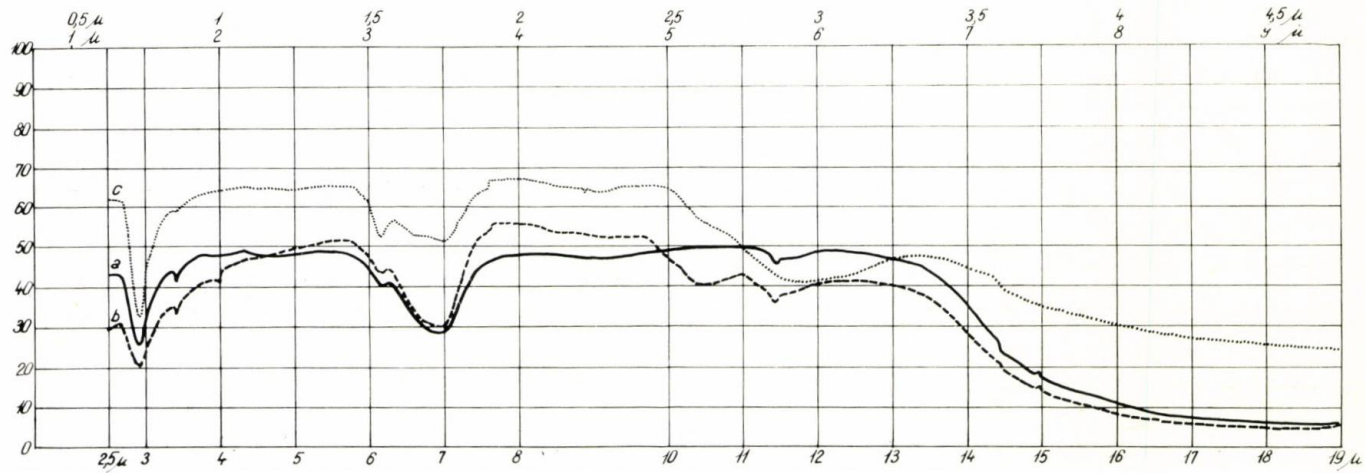


Fig. 6:

a—spectrul de absorbție în I.R. a MgO; *b*—spectrul amestecului fizic catalizator-suport de MgO; *c*—spectrul de absorbție a catalizatorului $V_2O_5-MoO_3/MgO$.

de spectrul I.R. al substanței active. Față de spectrul compusului $V_2O_5 \cdot MoO_3$, benzile catalizatorului depus pe TiO_2 sînt deplasate cu aproape 1 μ spre lungimi de undă mai mici, în timp ce în spectrul catalizatorului depus pe MgO această deplasare are loc cu aproximativ aceeași valoare, dar spre lungimi de undă mai mari. Din aceste rezultate se poate deduce că între suport și catalizator au loc, în cazurile studiate, interacțiuni chimice care duc la apariția de compuși chimici noi. Acești catalizatori prezintă proprietăți catalitice diferite atît între ei cît și comparativ cu compusul $V_2O_5 \cdot MoO_3$ pur sau depus pe un suport inert.

Pe lîngă clarificările teoretice enunțate, măsurarea spectrului de absorbție I.R. poate servi ca metodă de control la sinteza catalizatorului și, eventual, la elucidarea fenomenelor de inactivare care apar în cursul exploatării catalizatorului.

Concluzii

1. Cercetarea spectrelor de absorbție în I.R. ale catalizatorilor pe bază de vanadiu-molibden au demonstrat că, în cazul amestecurilor echimoleculare ale oxizilor V_2O_5—MoO_3, se formează un compus chimic definit, care prezintă activitate catalitică optimă.

2. Prin interacțiunea dintre suport și substanța activă apar compuși chimici noi. Aceștia sînt răspunzători de modificarea activității catalitice a sistemelor de oxizi metalici analizați.

Bibliografie

1. Sundholm, A., Anderson, S. și Magneli, A. În: Acta Chem. Scand., **12**, 1958, p. 1 343.
2. Tarama, K., Teraniski, Sh. și Yasui, T. În: J. Chem. Soc. Japan Ind. Chem. Setc., **60**, 1957, p. 1 222; C. A., 53, 1959, p. 13 754.
3. Bhattacharya, S. K. și Vencataramann, N. În: J. Appl. Chem. **8**, 1958, p. 728.
4. Joffe, I. I., Ejkova, E. J. și Liubarski, A. G. În: J. Fiz. Him., **35**, 1961, p. 2 348.

5. Pop, Gr. În: Studii şi cercetări şt. chimice. Acad. R.S.R., Baza Timişoara, **VI, 3–4,** 1959, p. 135.
6. Pop, Gr. În: Studii şi cercetări, şt. chimice, Acad. R.S.R., Baza Timişoara, **VI, 3–4,** 1960, p. 98.
7. Pop, Gr. În: Studii şi cercetări, şt. chimice, Acad. R.S.R., **IX, 1–2,** 1962, p. 97.
8. Kazanski, V. B., Erjkova, E. I., Liubarski, A. G., Voevodski, V. V. şi Joffe, I. I. În: Kinetika i Kataliz, **II,** nr. 6, 1961, p. 862.
9. Stupler, N. şi Morette, A. C. r. **260,** 1965, p. 1 791.
10. Tridot, G., C. r. **260,** (12), 1965, p. 3 410.
11. Ejkova, E. I., Joffe, I. I., Kazanski, V. B., Krîlova, V. A., Liubarski, A. G. şi Margolis, L. I. În: Kinetika i Kataliz, **V,** nr. 5, 1964, p. 861.
12. Munch, R. H. şi Pierron, E. D. În: J. Catalysis, **3,** nr. 5, 1964, p. 406.
13. Frederikson, L. D. şi Hansen, D. M. În: Anal. Chem., **35,** 1936, p. 818.
14. Barraclourgh, C. I., Lewis, J. şi Nyholm, R. S. În: J. Chem. Soc., 1959, p. 3 552.

★ ★ ★ SCURTE COMUNICĂRI ★ ★ ★

Ecaterina Voina: **Adsorbţia acidului lauric pe alumina industrială**

Moleculele organice polare cu lanţ lung sînt puternic adsorbite din soluţiile lor de solvenţi nepolari pe suprafaţa oxizilor şi hidroxizilor de aluminiu. Grupa polară a moleculei organice este legată puternic de suprafaţă, pe cînd catenele hidrocarbonate se orientează paralel cu direcţia lor longitudinală şi formează un unghi destul de larg cu suprafaţa [1].

Printre moleculele organice polare folosite în studiul fenomenelor superficiale ale solidelor active inclusiv suporţi pentru catalizatori (alumină) sînt şi acizii graşi saturaţi superiori.

Studiul adsorbţiei acestor acizi, lauric, palmitic, stearic pe suprafeţele solidelor este util atît pentru aprecierea suprafeţei specifice, cît şi a dimensiunii porilor.

Dintre acizii graşi superiori menţionaţi, acidul lauric este cel mai convenabil adsorbant, întrucît solubilitatea lui în solvenţii nepolari este destul de mare [1, 2].

Izoterma de adsorbţie a acidului lauric are un caracter de saturare pronunţat. La concentraţii de echilibru joase se adsoarbe în monostrat, datorită forţelor de dipol puternice. După formarea acestui monostrat suprafaţa este lipsită de polaritate, şi adsorbţia ulterioară este imposibilă [3].

În această notă s-a examinat adsorbţia pe o alumină industrială provenită de la Uzina Oradea (fabricată după procedeul alcalin Bayer) a acidului lauric din soluţiile a doi solvenţi hidrocarbonaţi.

S-a considerat că natura solventului poate influenţa adsorbţia acidului gras.

Partea experimentală

Drept adsorbant s-a folosit alumină industrială (hidratată) cu următoarea analiză chimică:

– umiditate	16%
– pierderi prin calcinare la 1100°C	34,51%
– Na_2O lavabil	0,15%
– Na_2O total (raportat la substanţa uscată)	0,30%
– SiO_2 (raportat la substanţa uscată)	0,013%
– Fe_2O_3 (raportat la substanţa uscată)	0,017%
Compoziţia granulometrică:	
peste 63 μ	29,56%
între 63 şi 50μ	32,78%
sub 50 μ	37,68%

Alumina a fost calcinată la şapte temperaturi diferite: 400; 500; 600; 700; 800; 900; 1 100°C.

Suprafeţele specifice ale catalizatorilor au fost determinate prin metoda D. Smith şi H. Green, care se bazează pe adsorbţia pe suprafaţa catalizatorului a vaporilor de apă la echilibru şi la temperatura camerei. Rezultatele obţinute sînt redate în tabela 1.

Tabela 1

ADSORBŢIA ACIDULUI LAURIC DIN SOLUŢII DE CICLOHEXAN ŞI n-HEPTAN PE ALUMINĂ INDUSTRIALĂ CALCINATĂ LA DIFERITE TEMPERATURI

Temperatura, °C	Concentraţie, % gr. de acid lauric în ciclohexan şi *n*-heptan	mmoli acid lauric ads/g Al_2O_3 din C_6H_{12}	mmoli acid lauric ads/g Al_2O_3 din C_7H_8	Suprafaţa specifică
Al_2O_3 hidratată	0,25	0,0169	0,0055	
	0,5	0,0316	0,0104	
	1	0,072	0,0226	
	2	0,037	0,048	
Al_2O_3 400	0,25	0,13	0,13	
	0,5	0,19	0,18	210
	1	0,194	0,28	
	2	0,20	0,23	
Al_2O_3 500	0,25	0,221	0,16	
	0,5	0,356	0,38	182
	1	0,434	0,44	
	2	0,465	0,45	
Al_2O_3 600	0,25	0 22	0,17	
	0,5	0,40	0,39	164
	1	0,587	0,506	
	2	0,6	0,48	
Al_2O_3 700	0,25	0,21	0,22	
	0,5	0,48	0,41	137
	1	0,60	0,56	
	2	0,62	0,402	
Al_2O_3 800	0,25	0,20	0,2	
	0,5	0,34	0,32	112
	1	0,41	0,41	
	2	0,45	0,37	
Al_2O_3 900	0,25	0,18	0,12	
	0,5	0,27	0,25	90,8
	1	0,35	0,36	
	2	0,36	0,36	
Al_2O_3 1 100	0,25	0,12	0,12	
	0,5	0,175	0,13	48,2
	1	0,171	0,14	
	2	0,195	0,18	

Solvenţii folosiţi, ciclohexanul şi *n*-heptanul, au fost de puritate cromatografică.
Probele de alumină uscată se cîntăresc în balonaşe cu dop rodat şi se adaugă cu pipeta 10 ml soluţie de acid lauric, cu o concentraţie cunoscută.
S-a lucrat cu concentraţii de 1,24; 3; 5,04; 9,9 moli/l acid lauric. Se agită pentru atingerea echilibrului de adsorbţie. Măsurarea adsorbţiei s-a făcut la temperatura de 22°C. Acidul lauric a fost dozat prin titrare cu o soluţie N/10 de hidroxid de sodiu în prezenţă de alcool etilic. Din datele obţinute s-au calculat izotermele de adsorbţie.

Prezentarea şi discuţia rezultatelor

În figurile 1 şi 2 sînt trecute izotermele de adsorbţie a acidului lauric din ciclohexan şi *n*-heptan pe alumină calcinată la temperaturi diferite. Se constată că adsorbţia maximă se obţine pe alumina calcinată

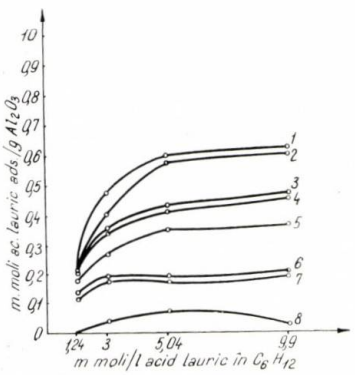


Fig. 1. Izotermele de adsorbţie ale acidului lauric din ciclohexan pe alumină calcinată la temperaturile:
1 — 700°C; *2* — 600°C; *3* — 500°C; *4* — 800°C; *5* — 900°C; *6* — 400°C; *7* — 1 100°C; *8* — alumină hidratată.

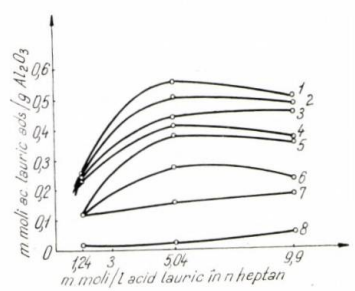


Fig. 2. Izotermele de adsorbţie ale acidului lauric din *n*-heptan pe alumină calcinată la temperaturile:
1 — 700°C; *2* — 600°C; *3* — 500°C; *4* — 800°C; *5* — 900°C; *6* — 400°C; *7* — 1 100°C; *8* — alumină hidratată.

la 700°C, independent de natura solventului. Cantitatea de acid lauric adsorbit din solventul ciclohexan este superioară (0,62 mmol/g) adsorbţiei din *n*-heptan (0,5 mmol/g).

Tabela 2

Temperatura de calcinare, °C	Suprafaţa specifică	Adsorbţia din ciclohexan	Adsorbţia specifică f mmol/100 m²	Adsorbţie din *n*-heptan	Adsorbţie specifică f mmol/100 m²
400	210	0,20	0,095	0,28	0,133
500	182	0,465	0,255	0,44	0,24
600	164	0,6	0,365	0,506	0,307
700	137	0,62	0,452	0,56	0,408
800	110	0,45	0,400	0,41	0,370
900	91	0,36	0,395	0,32	0,350
1 100	48	0,195	0,400	0,18	0,30

Aluminele calcinate la 600 şi 700°C prezintă valori de adsorbţie apropiate din ambii solvenţi şi izotermele au fost asemănătoare.
În figurile 3 şi 4 sînt redate izotermele de adsorbţie ale acidului lauric din ciclohexan şi *n*-heptan, în funcţie de temperatura de

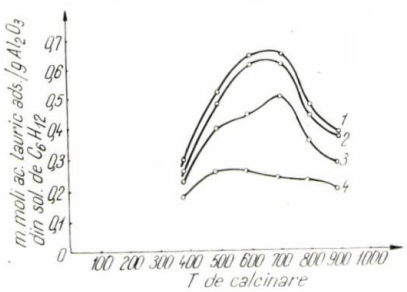


Fig. 3. Izotermele de adsorbţie ale acidului lauric din ciclohexan în funcţie de temperatura de calcinare:
1 — 9,9 mmol/l; *2* — 5,04 mmol/l; *3* — 3 mmol/l; *4* — 1,24 mmol/l.

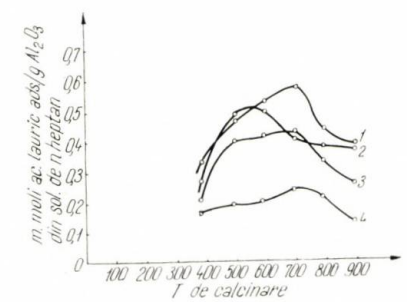


Fig. 4. Izotermele de adsorbţie ale acidului lauric din *n*-heptan în funcţie de temperatura de calcinare:
1 — 9,9 mmol/l; *2* — 5,04 mmol/l; *3* — 3 mmol/l; *4* — 1,24 mmol/l.

calcinare a aluminei. Adsorbţia maximă, în funcţie de temperatura de calcinare pentru solventul ciclohexan, are loc pentru concentraţia de 9,9 mmol/l. Acest rezultat corespunde datelor din literatură [1], iar pentru *n*-heptan la concentraţia de 5,04 mmol/l.
Rezultatele numerice ale adsorbţiei acidului lauric pe probele de alumină calcinate sînt redate în tabela 1.
Valorile adsorbţiei specifice ale acidului lauric *f* (mmol acid lauric pe 100 m² suprafaţă) variază, de asemenea cu temperatura de calcinare a aluminei, respectiv cu valorile suprafeţei specifice.
În cazul adsorbţiei acidului lauric din ciclohexan, valoarea maximă a lui *f* apare pentru alumina calcinată la temperatura de 700°C (0,452), după care rămîne aproximativ constantă (0,402—0,404).
Valorile lui *f* pentru cazul adsorbţiei acidului lauric din *n*-heptan prezintă, de asemenea, un maxim pentru proba calcinată la 700°C, apoi scade pentru probele calcinate la temperaturi superioare.

Concluzii

S-a studiat adsorbţia acidului lauric din soluţii de ciclohexan şi *n*-heptan pe alumină industrială.
Izotermele de adsorbţie trec printr-un maximum la concentraţia de 9,9 şi 5,04 mmol/l.
Adsorbţia selectivă a acidului lauric din ciclohexan este mai mare decît din amestecuri de *n*-heptan.
Se pune în evidenţă influenţa solventului asupra adsorbţiei acidului lauric pe alumine calcinate la temperaturi diferite.

1. de Boer, J. H. În: J. Catalysis, **1**, 1962' p. 1—7.
2. Kipling, J. J. În: J. Chem. Soc., 1962, p. 855.
3. Smirnova, J. V. Topcieva, K. V. şi Milkova, L. P. În: J. Fiz Him, **32**, nr. 1, 1958, p. 43.

N. Orban

FACTORII CARE DETERMINĂ CALITATEA PIGMENTULUI ALBASTRU DE FIER

Albastrul de fier (albastru Milori, albastru de Prusia, albastru de Paris etc.) este un pigment albastru anorganic, transparent, obținut prin precipitare, avînd o putere de colorare intensă, cu nuanțe variate și cu o utilizare multilaterală (vopsele, cerneluri poligrafice).

Cu toate că acest pigment are un domeniu larg de utilizare, totuși mai multe probleme importante nu au fost lămurite într-o măsură suficientă privind fabricația și proprietățile calitative, ca: efectul materiilor prime utilizate la fabricare, diluțiile soluțiilor, calitatea apei folosite, temperaturile de precipitare și de oxidare, *p*H-ul, temperatura și durata maturizării precipitatelor, *p*H-ul final al pigmentului, temperatura uscării, umiditatea pigmentului, compoziția pigmentului, conținutul lui în potasiu, caracteristicile fizice și chimice legate de utilizări diferite.

Cu privire la compoziția pigmentului s-a stabilit că acesta nu poate fi considerat ca un produs cu compoziție fixă, respectiv ca $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$ sau $Fe_7(CN)_{18}$, ci ca un produs care conține componenții în proporții variate, corespunzător unei formule de compoziție: $K_xFe_y^{III}[Fe^{II}(CN)_6]_z \cdot n\,H_2O$ și a structurii de rezonanță:

$$Fe^{III}[Fe^{II}(CN)_6] \rightleftarrows Fe^{II}[Fe^{III}(CN)_6]$$

Compoziția chimică a pigmentului albastru de fier depinde, în primul rînd, de condițiile de reacție și numai în al doilea rînd de rețeta de fabricație. De exemplu, prin creșterea temperaturii de reacție crește totodată procentul de potasiu înglobat în pigment. Astfel, în cursul fabricării albastrului de fier precipitat la 20°C se formează un precipitat alb cu compoziția:

$$Fe_2[Fe(CN)_6] \cdot 0{,}5\,K_4[Fe(CN)_6],$$

iar în cazul unei precipitări la 100°C precipitatul alb are compoziția:

$$Fe_2[Fe(CN)_6] \cdot K_4[Fe(CN)_6]$$

Această diferență rezultă din faptul că, în primul caz, este necesar la fabricare 86%, iar în cazul al doilea numai 68% sulfat feros, față de 100%, ferocianură de potasiu. În cursul experimentărilor efectuate în anul 1968 s-a găsit că apariția acestor diferențe este mai sensibilă la temperaturi mai ridicate, respectiv la 80—100°C.

Conținutul în potasiu al pigmentului este hotărîtor asupra texturii, puterii de colorare și asupra nuanței obținute. Sortimentele cu un conținut de 10—12% K au o nuanță deschisă, o textură moale și o putere de colorare cu 40—50% mai mare decît sortimentele cu 4—5% K. Paralel cu creșterea conținutului de K al pigmentului scad conținutul de fier exterior și conținutul de apă de cristalizare.

Tabela 1

Tip	K, %	$[Fe(CN)_6]$, %	Apă eliminată, %, la	
			60°C	120°C
Închis	4	55—57	4,5—5,0	11—12
Mijlociu	8—4	59—61	2,0—2,5	4—5
Deschis	10—12	65—68	1,2—2,0	2—3,5

S-a constatat că apa legată în diferite forme se elimină în diferite proporții, funcție de temperatură, așa cum reiese din tabela 1. Eliminarea apei decurge încet, astfel încît atingerea greutății constante în cursul analizelor necesită un timp îndelungat.

În tehnologiile moderne de fabricație a albastrului de fier, ferocianura nu se mai cuplează cu o sare de fier trivalent, ci se precipită cu o sare feroasă, urmată de o oxidare în fază umedă a precipitatului alb format. De asemenea, nu se mai introduce soluția de ferocianură în soluția sulfatului feros, ci soluția de sulfat feros se introduce în soluția de ferocianură de potasiu, și precipitatul alb se oxidează în mediu apos la pigmentul albastru de fier.

Alegerea acestei ordini este necesară pentru a se obține sortimente cu conținut ridicat de potasiu, care au calități superioare. Astfel în timp ce la precipitările prin care ferocianura se introduce în soluția de sulfat sau de clorură feroasă se formează produse sărace în potasiu (maximum 4—5%):

$$2\,FeCl_2 + K_4[Fe(CN)_6] \rightarrow Fe_2[Fe(CN)_6] + 4\,KCl,$$

la precipitările în care se introduce soluția feroasă în ferocianură, acesta fiind în exces pînă la sfîrșitul precipitării, se asigură un conținut mare de potasiu al precipitatului obținut (10—12%):

$$K_4[Fe(CN)_6] + FeCl_2 \rightarrow FeK_2[Fe(CN)_6] + 2\,KCl.$$

Acest fapt rezultă și din diferențele de consumuri specifice, precum și din analizele produselor.

Precipitatul alb, care poate fi considerat ca amestecul de componenți $Fe_2[Fe(CN)_6]$ și $FeK_2[Fe(CN)_6]$, se transformă în pigment albastru de fier prin oxidarea fierului bivalent legat de ionul hexacianoferat (II). Însă, înainte de oxidare, precipitatul alb se supune unui procedeu de maturare, care are ca scop mărirea conținutului în potasiu și ameliorarea calităților privind textura și puterea de colorare. Acest tratament efectuat prin încălziri timp de 4—5 ore la temperaturi de 85—95°C duce la produse de nuanțe deschise și cu intensități de colorare, care anterior nu au putut fi realizate.

Procedeul maturării este mai eficace în cazul efectuării lui în mediu acid. În cursul experimentării s-a stabilit că un adaos de acid sulfuric de 30%, față de greutatea ferocianurii de potasiu utilizate, duce la schimbări esențiale. Acidul are același efect ca și temperatura.

Schema oxidării precipitatului alb se poate indica în modul următor:

$$2\,Fe_2[Fe(CN)_6]\cdot 2\,K_4[Fe(CN)_6] + O_2 + H_2O \rightarrow$$
$$\rightarrow Fe_4[Fe(CN)_6]_3\cdot K_4[Fe(CN)_6] + 4\,KOH.$$

Hidroxidul de potasiu rezultat dizolvă parțial pigmentul format, acesta nefiind destul de rezistent față de baze:

$$Fe_4[Fe(CN)_6]_3\cdot K_4[Fe(CN)_6] \xrightarrow{KOH} 4K_4[Fe(CN)_6] + 4\,Fe(OH)_3$$

În mediu acid, această reacție secundară, nedorită, nu mai are loc.

Pentru a asigura efectul de bronzare la sortimentele necesare fabricației cernelurilor poligrafice și pentru a reduce la minimum efectul nedorit al sărurilor formate ca produse secundare în cursul reacțiilor, precipitatul alb se spală prin decantări, înaintea maturării. La cele mai multe sortimente se aplică o singură spălare, iar la unele 4—5 decantări. Oxidarea acestor sortimente se realizează în mediu acid.

Efectul bronzării nu este o consecință a compoziției chimice a suprafeței particulelor de pigmenți. Îndepărtarea impurităților, realizată prin spălarea repetată a precipitatului alb, este factorul cel mai important în vederea asigurării acestui efect. În cursul aplicării în întreprinderile poligrafice, efectul de bronzare apare numai atunci dacă între suprafața pigmentului și atmosfera înconjurătoare nu este o peliculă groasă. Efectul de bronzare este condiționat de grosimea peliculei formate între suprafața pigmentului și atmosfera înconjurătoare, ceea ce se dovedește și prin faptul că în locurile mult mai solicitate ale peliculelor, pigmentul ajungînd la suprafață, se formează pete bronzate, efect de nedorit în unele cazuri (de exemplu la finisarea mașinilor).

Sortimentele nebronzate se obțin prin impurificarea suprafeței peliculelor de pigmenți cu diferite adaosuri, ca, de exemplu, Cr^{3+}, Al^{3+}, Fe^{3+}, Zn^{2+}. Conform unor metode discutabile, sortimente nebronzate se obțin prin adăugarea unei cantități de decaclorfenil și negru de fum, împreună cu alți plastifianți la pastă moale a pigmentului, înaintea uscării complete. Sortimentele nebronzate au, în general, particule moi, iar oxidarea se efectuează la un *p*H practic neutru.

În vederea reducerii la minimum a conținutului în săruri solubile este avantajoasă utilizarea apei de condens sau a apei dedurizate, cu maximum 2 grade duritate germane.

Reacțiile de oxidare cu clorat de potasiu, respectiv cu bicromat de potasiu, sînt următoarele:

$$6\,FeSO_4 + KClO_3 + 3\,H_2SO_4 \rightarrow KCl + 3\,H_2O + 3\,Fe_2(SO_4)_3.$$
$$6\,FeSO_4 + K_2Cr_2O_7 + 7\,H_2SO_4 \rightarrow K_2SO_4 + Cr_2(SO_4)_3 +$$
$$+ 7\,H_2O + 3\,Fe_2(SO_4)_3.$$

În cazul aluatului alb aceste reacții se prezintă în felul următor:

$$6\,Fe_2[Fe(CN)_6]\,4\,K_4[Fe(CN)_6] + KClO_3 + 6\,H_2SO_4 \rightarrow$$
$$\rightarrow 3\,Fe_4[Fe(CN)_6]_3\cdot K_4[Fe(CN)_6] + KCl + 6\,K_2SO_4$$
$$6\,Fe_2[Fe(CN)_6]\cdot 4\,K_4[Fe(CN)_6] + K_2Cr_2O + 10\,H_2SO_4 \rightarrow$$
$$\rightarrow 3\,Fe_4[Fe(CN)_6]_3\cdot K_4[Fe(CN)_5] + 7\,K_2SO_4 + Cr_2(SO_4)_3$$

Deoarece metodele de oxidare cu aer barbotat prin suspensia precipitatului necesită un timp mai îndelungat se utilizează diferiți catalizatori și adaosuri, ca, de exemplu, $NaNO_2$, pentru activarea oxigenului din aer.

Pentru urmărirea oxidării s-au elaborat metode simple și rapide, care permit eliminarea resturilor neoxidate de precipitat alb din pigment, a căror oxidare are loc astfel în uscătorii, în mediu neutru și cu totul diferit de cel inițial și fără posibilitatea de eliminare a sărurilor solubile în apă, rezultînd pigmenți de calitate inferioară și cu textură dură.

În privința spălării, respectiv a *p*H-ului final al pigmentului, s-a găsit că valoarea optimă este 5,4, la un *p*H mai mare, albastru de fier se spală greu și devine solubil, cauzînd pierderi de materiale. Sortimentele sărace în electroliți sînt chiar acelea solubile în apă, care folosesc pentru unele scopuri poligrafice și la fabricarea cernelurilor.

Temperatura uscării și umiditatea finală a pigmentului au un efect hotărîtor asupra texturii pigmentului.

O problemă deosebit de importantă prezintă dispersabilitatea pigmentului albastru de fier în lianți. Datorită dimensiunilor mici ale particulelor și suprafeței specifice mari a pigmentului, forțele van der Waals îngreuiază foarte mult dezaglomerarea pigmentului și înglobarea lui în lianți.

Problema poate fi rezolvată prin dezaglomerarea produsului cu ajutorul substanțelor tensioactive potrivite încă înaintea fazei de filtrare, urmată de tratarea suprafeței prin adsorbția unor substanțe organice care schimbă caracterul hidrofil al pigmentului în organofil, ușurînd umectarea lui ulterioară de către lianți organici.

Dintre numeroasele metode elaborate în ultimul timp, de remarcat sînt următoarele:

1. Metoda spălării și dezaglomerării cu detergenți a pigmentului, la care se adaugă încă în fază medie 5—25% dintr-o soluție apoasă de stearat de amoniu 1—5% sau alte săruri ale acizilor grași. Suspensia de

pigmenți se încălzește la 70—80°C, cînd acizii grași se adsorb pe suprafața pigmentului. Pentru legarea ferocianurii solubilizate se adaugă săruri de $FeCl_3$ sau $Fe(SO_4)_3$.

2. După o altă metodă, brevetată de firma Bayer, liofilizarea se efectuează cu produse de adiție alchenice, care se dizolvă ușor în apă rece în concentrații de 1%. De exemplu, 1 mol nonilfenol și 10 moli oxid de etilenă cu adaos de Na_2SO_4 se dizolvă în apă rece, și se încălzesc la 70°C. La soluția devenită tulbure prin încălzire se adaugă NaCl, pentru ca produsul alchenic să precipite pe suprafața pigmentului.

3. Albastrul de fier liofilizat, care nu necesită nici o măcinare la încorporarea lui în vopsele, se fabrică prin adăugarea unei cantități de 2—3% emulsii de polimer (latex) la suspensia apoasă a pigmentului. Latexul de polimer se obține prin polimerizarea în emulsie a alchilbenzenului vinilat, a metacrilaților alchilici, a fumaratului dialchilic, cu diametrul particulelor polimerului de 0,01—0,5 μ.

4. O altă metodă prevede tratarea pigmentului în fază apoasă cu o poliolefină cu masă moleculară mică, dar cu o activitate mare de suprafață și cu săruri anorganice.

5. Conținutul de acizi grași al lianților are un rol considerabil în formarea structurii suspensiilor de albastru de fier, figurînd ca adaos suplimentar natural. Ei acționează la fel ca și acidul stearic sau octadecilamina utilizată la tratarea superficială a albastrului de fier.

Acoperirea suprafeței albastrului de fier cu straturi îmbibate cu substanțe active de suprafață, legată în mod ireversibil, duce la micșorarea adsorbției polimerilor de pigment.

Pentru a obține sortimente de albastru de fier cu o textură cît mai moale și cu o capacitate mărită de dispersare, s-au introdus metode pentru uscarea pigmentului sub formă de paste, în care apa a fost înlocuită în prealabil cu un solvent organic. Vaporii de solvenți se recuperează în sisteme speciale.

Sortimentele solubile în apă de albastru de fier se realizează, în general, prin malaxarea pastei apoase de albastru de fier bine spălat cu 1—3% acid oxalic și 8—12% ferocianură de potasiu.

Sortimentele noi de albastru de fier care au conținut de nichel prezintă o rezistență mărită față de mediul alcalin.

Analizînd activitatea fotochimică a pigmentului albastru de fier s-a stabilit că, în combinațiile cu galben de crom, albastrul de fier rămîne nealterat și numai componentul galben de crom își schimbă nuanța. În combinațiile cu ZnO și TiO_2 s-a observat o înălbire, care revine însă în întuneric privind intensitatea nuanței, tonul format suferind însă o alterare oarecare. Acest fenomen se explică prin formarea produsului alb, ferocianură de zinc:

$$Fe_4[FeCN_6]_3 + ZnO \rightarrow 2\,Fe_2[FeCN_6] + Zn_2[FeCN_6] + O_2.$$

Partea experimentală

Scopul urmărit a fost realizarea unui produs cu caracteristici superioare privind nuanța, puterea de colorare, puritatea tonului, efectul de bronzare și textura.

Principiul metodei de lucru utilizate la obținerea pigmentului a fost precipitarea soluției de ferocianură de potasiu cu o soluție de sulfat feros acidulată, urmată de o maturare acidă a precipitatului alb obținut și oxidarea acestuia cu clorat de potasiu.

Verificînd efectul diferiților factori asupra caracteristicilor pigmentului, s-au stabilit următoarele:

1. Un factor principal în privința nuanței, puterii de colorare și texturii este conținutul în potasiu al pigmentului. În figura 1 se arată variația nuanței pigmentului, în funcție de conținutul de potasiu.

Conținutul în potasiu al pigmentului depinde, în primul rînd, de ordinea adăugării componenților la precipitare. Prin precipitări la care în soluția de sulfat feros se introduce soluția de ferocianură de potasiu se obțin sortimente cu conținut redus în potasiu, iar la precipitări conduse în mod invers, respectiv introducînd soluția de sulfat feros în ferocianură se obțin sortimente cu caracteristici superioare, (fig. 2).

Efectul concentrației soluțiilor utilizate asupra nuanței obținute se explică prin variația mărimii particulelor elementare.

Lucrînd cu concentrații mai mari se obțin particule elementare cu dimensiuni mai mici, cu nuanțe mai deschise.

Creșterea puterii de colorare în funcție de conținutul în potasiu reiese din figura 4.

Un conținut ridicat de potasiu asupra texturii constă în reducerea energiei E necesare dispersării pigmentului în liant, respectiv în reducerea frecărilor necesare pentru atingerea gradului de frecare dorit.

În faza de maturizare a precipitatului alb s-a urmărit efectul excesului de fier, al temperaturii, al aciditații și al spălării precipitatului.

Excesul de fier bivalent la sfîrșitul precipitări peste o limită anumită cauzează închiderea considerabilă a nuanței (fig. 6).

Efectul temperaturii în decursul maturizării se manifestă prin obținerea produselor de nuanță mai deschisă și cu un conținut mai mare în potasiu (fig. 7).

Acidul sulfuric adăugat la începutul fazei de maturizare, are același efect ca și temperatura (fig. 8).

Din aceste ultime două curbe reiese că maturizarea decurge mai eficace la temperaturi de 85—95°C, maturizări efectuate la temperaturi mai joase au un efect redus, iar acidul adăugat peste o anumită limită practic nu mai aduce îmbunătățiri.

Urmărind efectul spălării precipitatului în faza maturizării, în vederea eliminării sărurilor solubile formate în decursul precipitării, s-a găsit că, îndepărtînd 50% din sărurile formate se obține o bronzare bună (fig. 9). Intensificarea acestui efect prin continuarea spălărilor nu este considerabilă și, deci, nu este economică.

Efectul temperaturii de uscare și al procentului de umiditate din pigment asupra energiei E necesare dispersării în lianți sînt ilustrate în figurile 10 și 11.

Se constată că energia necesară dispersării pigmentului crește brusc în cazul unui conținut de umiditate sub 2% și în cazul unei uscări peste 65—70°C.

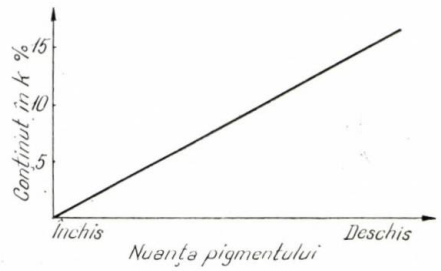


Fig. 1. Variația nuanței pigmentului în funcție de conținutul în potasiu.

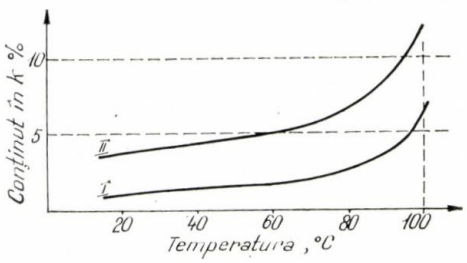


Fig. 2. Variația conținutului de potasiu în funcție de temperatură și ordinea adăugării componentelor.

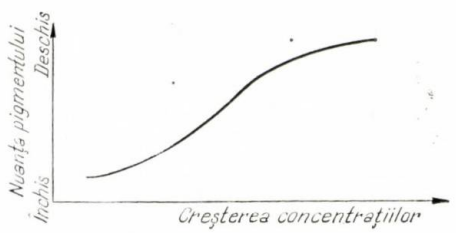


Fig. 3. Variația nuanței pigmentului în funcție de concentrația soluțiilor.

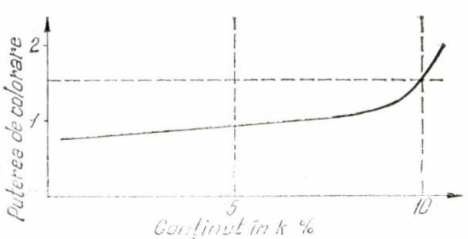


Fig. 4. Variația puterii de colorare în funcție de conținutul în potasiu.

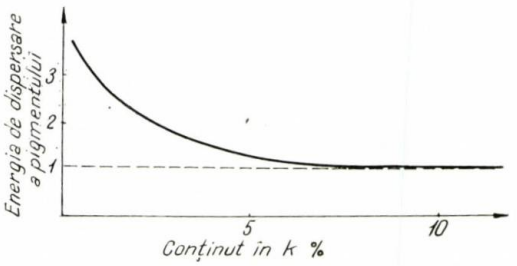


Fig. 5. Variația energiei de dispersare a pigmentului în funcție de conținutul în potasiu.

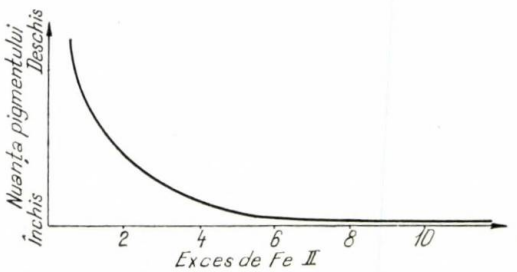


Fig. 6. Variația nuanței pigmentului în funcție de excesul de Fe II la sfîrșitul precipitării.

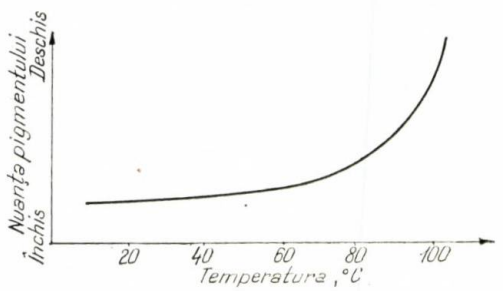


Fig. 7. Variația nuanței pigmentului în funcție de temperatură.

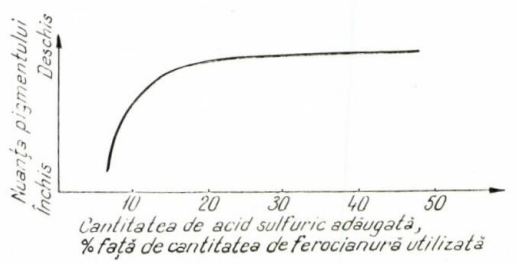


Fig. 8. Variația nuanței pigmentului în funcție de cantitatea de acid sulfuric adăugat.

Concluzii

Din încercările de laborator, a rezultat un sortiment nou de albastru de fier bronzat, cu următoarele caracteristici: nuanță deschisă, cu un ton curat, putere de colorare mărită de 1,4—1,7 ori față de sortimentele anterioare și cu posibilități de reducere a consumului cu 30—50%, efect puternic bronzat, adecvat pentru scopuri poligrafice, textură mai moale, reducînd energia dispersării pigmentului cu 35—50% față de cel anterior.

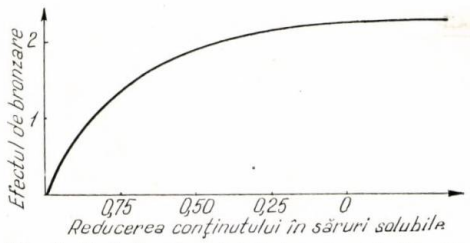


Fig. 9. Variația efectului de bronzare în funcție de reducerea conținutului în săruri solubile.

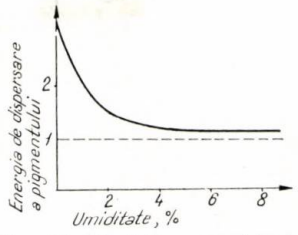


Fig. 10. Variația energiei de dispersare a pigmentului cu umiditatea.

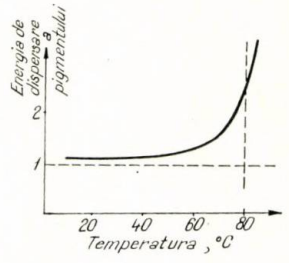
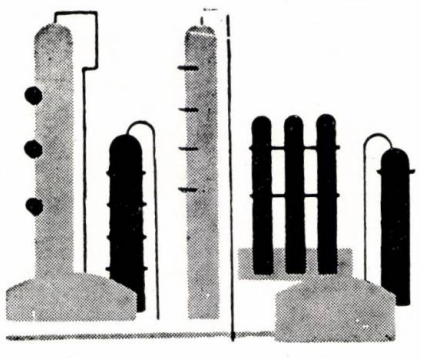


Fig. 11. Variația energiei de dispersare a pigmentului cu temperatura.

Bibliografie

1. Hermann, E. Handbuch für den Pigmentverbraucher Curt R. Vincentz Verlag Hannover. Stuttgart, 1962.
2. Champetier-Rabaté. Chimie des Peintures, Vernis et Pigments. Gosudarstvenoie Naucinoe Tehniceskoie i Izdatelstvo Himiceskoi, Moskva, 1962.
3. Payne, H. Organic Coating Technology. Gosudarstvenoie Naucinoe Tehniceskoie Izdatelstvo Himiceskoi, Leningrad, 1963.
4. Belinkii-Riskin. Himiia i tehnologhiia pigmentov. Gosudarstvenoie Naucinoe Tehniceskoie Izdatelstvo Himiceskoi. Leningrad, 1962.
5. Kittel, H. Pigmente. Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft. Stuttgart, 1960, p. 335—357.
6. Bárd, O. Porfestékek ismertetése és azok előallitási módja. Nehezipari könyv és folyóiratkyadó, Budapest, 1952.
7. Kovacs, L. Lakk és festék zsebkönyv. Müszaki könyvkiadó, Budapest, 1962.
8. * * * Blues cyanés, fiche technique. Peintures, Pigments, Vernis, **41**, nr. 9, 1965, p. 555—560.
9. Baker, D. R. Pigmenți verzi și albaștri. Ind. Vernice. nr. 1, 1965, p. 13—18.
10. Bródy, I. Tehnologia pigmenților. Paint Varnish. Prod., **44**, nr. 7, 1966, p. 51—62.
11. Heinle, K. Evoluția pigmenților între 1947—1967. În: Farbe und Lack, **73**, nr. 8, 1967, p. 735—743.
12. Sabanova, S. A. și Tolstaia, S. N. Influența modificărilor de adsorbție asupra structurării în suspensiile de albastru de fier într-un mediu de ulei vegetal. În: Lakokrasociniie Materiali, nr. 6, p. 6—8.
13. Tolstaia, S. N. Cercetarea reacției substanțelor peliculogene cu albastru de fier. În: Lakokrasociniie Materiali, nr. 6, 1966, p. 8—10.
14. Haselmayer, I. Teoria și practica flotării pigmenților din vopsele, **74**, nr. 7, 1968, p. 662—668.
15. Tolstaia, S. N. și Sabanova, S. A. Influența agenților de modificare prin adsorbție la dispersabilitatea albastrului de fier. În: Lakokrasociniie Materiali, nr. 1, 1966, p. 9—12.



Brevete

BREVET nr. **51093** Cl. : 12 q, 16

Înregistrat: 21.01.1967 C.I.B.: C 07 c

Publicat : 29.VII.1968 C.Z.U.: 547.56

Autori : Ing. Justin Herşcovici
Ing. Eufrosina Sanda, Agripina Meroiu
Ing. Mathilda Viorica Ciocoiu
Ing. Nicolae Jurubiţă
Ing. Tudor Petrişor

Titular : Ministerul Industriei Chimice

Titlul : **Procedeu pentru prepararea orto-butilfenolului secundar**

Invenţia se referă la un procedeu pentru prepararea orto-butilfenolului-secundar prin alchilarea fenolului cu *n*-butene folosind drept catalizator γ-alumină.

Procedeul prezentat prezintă avantajul faţă de alte procedee că reacţia de alchilare a fenolului cu *n*-butene în prezenţa catalizatorului γ-alumină în pat fix, se realizează în fază de vapori la presiune scăzută (1—5 at) şi temperaturi de 250—300°C.

În exemplele date se descrie o aparatură dintr-un evaporator de sticlă încălzit la 200—250°C, un reactor de cuarţ încălzit la 275°C, în care se află catalizatorul în strat fix şi o instalaţie de răcire a reactanţilor şi de separare a butenelor nereacţionate.

Se obţin conversii ale fenolului în jur de 35% şi randamente între 85,8% şi 91,5% orto-butilfenol secundar.

În concluzie, procedeul conform invenţiei, prezintă avantaje prin aceea că reacţia are loc la presiune atmosferică cu randamente bune şi cantităţi mici de produse secundare.

BREVET nr. **51095** Cl.: 39 c, 25/01

Înregistrat: 3.II.1967 C.I.B.: C 08 f

Publicat : 31.VII.1968 C.Z.U.: 678.745.842

Autori : Ing. Marius Begheceanu
Ing. Augustin Belea
Chim. Heinrich Schneider

Titular : Institutul Chimigaz — Mediaş

Titlul : **Procedeu pentru polimerizarea polimerilor hidrosolubili**

Invenţia se referă la un procedeu de polimerizare a monomerilor hidrosolubili în emulsie sau suspensie într-o fază uleioasă.

Ca emulgator se foloseşte un amestec de săruri de calciu ale acizilor graşi superiori, constituit din oleat de calciu, stearat de calciu, binoleat de calciu şi palmitat de calciu.

Se dau două exemple de aplicare a invenţiei:

1. Polimerizarea acrilamidei în suspensie

— acrilamidă	50	părţi
— amestecuri de săruri de calciu ai acizilor graşi superiori	2	părţi
— persulfat de potasiu	0,1	părţi
— apă	20	părţi
— white spirit	500	părţi

Perlele solubile obţinute sînt filtrabile uşor. Filtratul este recirculat pentru o nouă polimerizare. Polimerul obţinut este uşor solubil în apă.

2. Polimerizarea acrilamidei în emulsie

— acrilamidă	50	părţi
— săruri de calciu ai acizilor graşi superiori	15	părţi
— apă	20	părţi
— azo-izo-butironitril	0,1	părţi
— white spirit	500	părţi

Se obţine un latex din care polimerul poate fi precipitat cu ajutorul ionilor de sodiu sau potasiu.

Procedeul conform invenţiei, prezintă următoarele avantaje:

— emulgatorul poate fi folosit atît la polimerizarea în suspensie, cît şi în emulsie;

— polimerii sub formă de perle obţinute astfel nu trebuie întăriţi cu un nesolvent pentru polimeri solubili în apă;

— polimerii se spală uşor de emulgatorul folosit;

— soluţiile de emulgatori în fază uleioasă, obţinute la folosirea polimerului, pot fi recirculate fără prelucrări intermediare.

BREVET nr. **51136** Cl: 12 q, 24

Înregistrat: 24.III.1967 C.I.B.: C 07 d

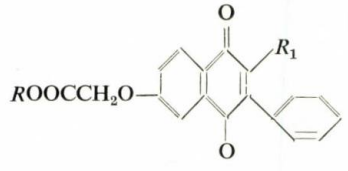
Publicat : 07.VIII.1968 C.Z.U.: 547.814.5

Autori : Chim. Mircea Leonte
Chim. Magda Beşchea

Titular : Fabrica de medicamente TERAPIA — Cluj

Titlul : **Procedeu de obţinere a esterilor acetoxiflavonelor**

Invenţia se referă la un procedeu de obţinere a unor flavone care au formula generală:



în care R este un radical alchil, iar R_1 este hidrogen sau un radical alchilic, compuşii obţinuţi fiind medicamente cu puternică acţiune spasmolitică.

Procedeul, conform invenţiei, realizează condensarea într-o singură fază a 3-hidroxi-4-acil-fenoxiacetatului de alchil cu anhidridă benzoică sau clorură de benzoil în prezenţa carbonatului de potasiu anhidru şi a metil-etil-cetonei la 90°C, obţinîndu-se direct hidroxi-benzoil-acil-fenoxiacetatul de alchil, care se ciclizează pentru obţinerea esterilor, acetoxiflavonelor.

Într-un balon cu două gîturi, prevăzut cu agitator şi refrigerent cu reflux, se introduc 3,2 g 3-hidroxi-4-acetil-fenoxiacetat de etil, care se dizolvă în 30 ml metil-etil-cetonă, 3 g anhidridă benzoică şi 13 g carbonat de potasiu anhidru. Se încălzeşte amestecul pe baie de apă, la temperatura de 90°C, după care se filtrează. Produsul solid se tratează cu acid acetic 10% pînă la reacţie acidă. Se obţin 3 g 3-hidroxi-4-(ω-benzoil-acetil)-fenoxi-acetatul de etil de culoare galbenă, cu punct de topire 154—156°C, randament 66%. În continuare, pentru obţinerea 7-flavon-oxiacetatului de etil se procedează în modul cunoscut, prin refluxarea intermediarului cu alcool etilic şi acid sulfuric pe baie de apă. După răcirea conţinutului se varsă pe ghiaţă, se filtrează şi se recristalizează 7-flavon-oxi-acetatul de etil cu punct de topire 123—124°C, cu un randament de 90%.

Procedeul prezintă avantajul că este mai simplu de realizat, comportînd puţine faze şi obţinîndu-se randamente mari.

R. Russu şi D. Hilohi

CONSIDERAŢII ASUPRA SCHIMBULUI DE IONI ÎN SITE MOLECULARE CRISTALINE

II. CINETICA SCHIMBULUI IONILOR DE SODIU CU IONI DE CALCIU

Deşi problema schimbului de ioni în scopul variaţiei dimensiunii porilor sitelor moleculare este foarte importantă, preocupări legate de difuziunea cationilor în structura cristalină a sitelor moleculare sînt relativ puţine. Literatura referitoare la schimbul de ioni efectuat pentru a obţine un anumit tip de sită moleculară (3,1,5 Å etc.) are mai mult un caracter tehnologic, iar studiile cinetice existente se referă la datele de echilibru.

În literatura de specialitate se menţionează că efectuînd un mare număr de operaţii de schimb de ioni [1] pe aceeaşi cantitate de sită moleculară, cu soluţii mereu proaspete, timp de cîte o oră, s-au obţinut probe de sită moleculară de tip faujazitic, în care sodiul prezent iniţial în structură a fost înlocuit cu cationii metalelor din grupele I şi a II-a în următoarele proporţii:

K 100%; Ag 100%; Mg 75%; Ca 97%; Sr 96%; Ba 80%.

Pentru sita moleculară de tip A, un grup de cercetători [2] au comunicat că au realizat schimbarea ionilor de sodiu cu alţi cationi, în proporţiile:

K 15—95%; Ca 15—96%; Li 16—90%; Mg 32—90%.

În acest caz nu a fost menţionată tehnica experimentată care a permis varierea gradului de schimb între limitele indicate. Aceasta este însă descrisă în literatura de brevete [3, 4, 5], cu referinţă la prepararea diferiţilor catalizatori pe bază de site moleculare. În lucrările menţionate, determinarea conţinutului de ioni de sodiu atît în soluţiile de schimb cît şi în sitele moleculare s-a făcut prin metoda fotometriei de flacără.

Un interes deosebit prezintă lucrarea [6], în care cationii stabili de sodiu din structură au fost înlocuiţi cu cationi radioactivi. Lucrînd cu cristale omogene ca dimensiuni, cu volum mare de soluţie ce conţine cationul radioactiv (pentru a putea considera că nu se produc variaţii de concentraţie în soluţie a acestui cation în cursul schimbului) s-a trasat curba de schimb (fig. 1), din care rezultă că sînt necesare circa 90 min pentru a schimba total cationii de sodiu stabili cu cei radioactivi. Perfecţionarea metodelor radiochimice a permis să se studieze cinetica schimbului ionilor de sodiu cu ionii de calciu, stronţiu etc. în sitele moleculare de tip A, X, Y [7]. Sistematizarea datelor experimentale a permis elaborarea unei ecuaţii empirice, de forma unei dezvoltări în serie a dependenţei gradului de schimb de coeficientul de difuziune, raza particulelor, timp etc. Coeficienţii de difuziune aparenţi ai cationilor, determinaţi cu această ecuaţie, au valori cuprinse între 4 şi $7 \cdot 10^{-4}$ cm²/s pentru zeolitul de tip A şi între 1,4 şi $2 \cdot 10^{-2}$ cm²/s pentru zeoliţii cu pori mari (X, Y) pentru cristale cu raza de 1,5—1,8 μ.

Pentru schimbul ionilor de sodiu cu ioni de calciu şi sita moleculară de tip A, s-a încercat şi aplicarea celor două ecuaţii ale lui Fick [8]:

$$\frac{Q_t}{Q_\infty} = \frac{6}{r}\sqrt{\frac{Dt}{\pi}} \qquad (1)$$

şi:

$$\lg\left(1 - \frac{Q_t}{Q_\infty}\right) = \lg\frac{6}{\pi^2} - \frac{\pi D \lg.c}{r^2}\, t \qquad (2)$$

unde:

Q_t reprezintă echivalenţi-gram de sodiu în zeolit la timpul t;
Q_∞ — echivalenţi-gram de sodiu în zeolit la echilibru;
D — coeficientul de difuziune;
r — raza particulei;
t — timpul, s

presupunînd că din cele trei etape ale schimbului ionic: difuziune în film de tip Nernst, difuziune la limita film-particulă şi difuziune în particulă, nu este semnificativă decît ultima. Lucrînd cu cristale (particule) cu dimensiuni cuprinse între 0,1 şi 3 μ, cu media 1,13 μ, s-au determinat doi coeficienţi de difuziune pentru schimbarea ionilor de sodiu cu ioni de calciu în zeolitul de tip A. Astfel, pentru perioada iniţială, aplicînd prima ecuaţie a lui Fick, s-a calculat $D = 516 \cdot 10^{-14}$ cm²/s, iar cu ajutorul ecuaţiei a doua, pentru perioada finală $D = 54{,}3 \cdot 10^{-14}$ cm²/s.

Se remarcă că aceşti doi coeficienţi diferă cu 10^{-10} de cei aparenţi determinaţi prin metode radiochimice pentru perechea Na — Na*.

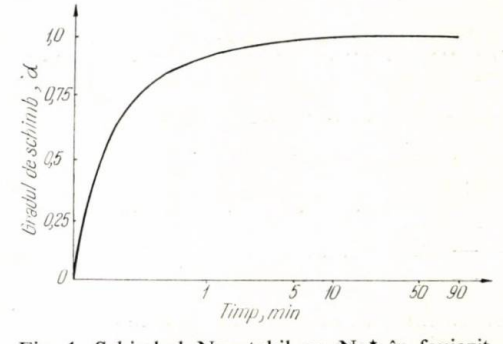


Fig. 1. Schimbul Na stabil cu Na* în faujazit.

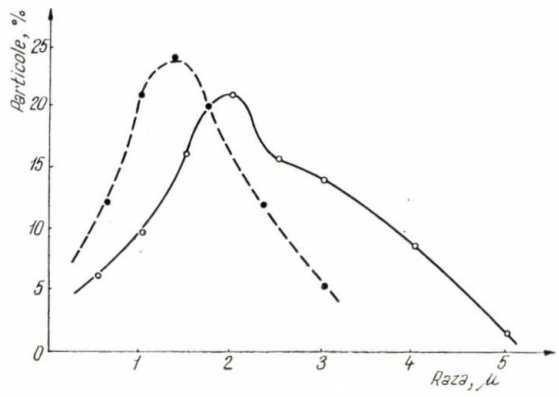


Fig. 2. Distribuţia razei particulelor:
O — sită A; ● — sită X.

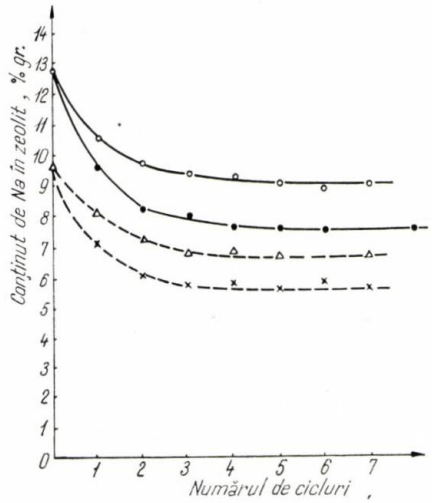


Fig. 3. Scăderea conţinutului de ioni de sodiu cu creşterea numărului ciclurilor de schimb:

soluţie: $CaCl_2$	sită A	sită X
	O — 5%	Δ — 5%
	● — 30%	X — 30%

În afară de ecuaţiile menţionate, coeficienţii medii de difuziune ($\overline{D}$), se pot calcula şi prin alte ecuaţii, caracteristice schimbătorilor de ioni [9]. Astfel, pentru cazul cînd concentraţia ionilor de calciu este constantă în soluţie, iar concentraţia ionilor de sodiu — practic egală cu 0, se poate scrie ecuaţia:

$$\overline{X}_{Na}(t) = \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} e^{-\frac{\overline{D}\pi^2 n^2 t}{r^2}} \qquad (3)$$

care pentru uşurinţa calculelor se poate aproxima:

$$\overline{X}_{Na}(t) = \frac{6}{\pi^2} e^{-\frac{\overline{D}\pi^2 t}{r^2}} \qquad (4)$$

în care:

$\overline{D}$ este coeficientul mediu de difuziune;
t — timpul, s;
r — raza medie a particulelor, μ.

Pentru a putea utiliza această ecuaţie, trebuie deci ca în soluţia cu care se efectuează schimbul, concentraţia ionilor de sodiu să fie atît de mică încît să poată fi considerată nulă. Acest caz se întîlneşte în practica recuperării, cu ajutorul schimbătorilor de ioni, a diferiţilor cationi radioactivi din deşeuri. Cînd însă se urmăreşte un anumit grad de schimb în sita moleculară, deci se lucrează cu un raport limitat între cantitatea de soluţie şi cea de sită moleculară, se aplică o altă ecuaţie [10]:

$$\frac{1 - X_{(Na)}t}{1 - X_{(Na)\infty}} = 1 - \frac{2}{3\omega} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{e^{-Sn^2.\theta}}{1 + \frac{Sn^2}{9\omega(\omega + 1)}} \qquad (5)$$

unde:

$X_{(Na)}t$ este concentraţia sodiului în sită la timpul t;
$X_{(Na)}$ — concentraţia sodiului la echilibru;

$$\omega = \frac{\text{capacitatea de schimb a sitei}}{\text{capacitatea de schimb a soluţiei}};$$

$$\theta = \frac{\overline{D} \cdot t}{r^2} \text{ iar } Sn \operatorname{ctg} Sn = 1 + \frac{Sn^2}{3\omega}$$

Pentru a putea utiliza această ecuaţie, similară ecuaţiilor din transferul de căldură [9], este necesar ca ecuaţia rezultată din dezvoltarea în serie a ecuaţiei $Sn \operatorname{ctg} Sn = 1 + \frac{Sn^2}{3\omega}$ să aibă soluţii reale. Acest lucru este posibil cînd $\omega \geqslant 1{,}3$.

Informaţiile de literatură care au fost prezentate succint arată că, în principiu, se pot schimba ionii de sodiu din structura zeolitică cu alţi cationi (de exemplu calciu) în proporţii destul de largi, utilizînd un mare număr de cicluri de schimb, cu soluţii mereu proaspete. Pe de altă parte, calculele coeficienţilor de difuziune se referă fie la schimbarea ionilor de sodiu cu alţi ioni (bivalenţi) pînă la atingerea echilibrului într-un singur ciclu (deci înlocuirea Na → Ca în proporţie de circa 30%), fie la determinarea timpului de atingere a echilibrului la schimbarea sodiului stabil cu cel radioactiv, fie, în sfîrşit, la schimbarea Na stabil cu ioni de Ca, Sr, de asemenea în condiţii de echilibru.

Partea experimentală

În cele ce urmează se va prezenta o serie de lucrări proprii legate de schimbarea cationilor de sodiu cu cationi de calciu în site moleculare de tip A şi X, în scopul studierii cineticii de schimb şi a calculării coeficienţilor medii de difuziune:

Sitele moleculare pe care s-au făcut studiile, produse în ţară, au avut caracteristici chimice şi fizico-structurale (compoziţie, spectru de difracţie a razelor X, capacitate de adsorbţie) similare cu cele ale produselor uzuale [11, 12, 13, 14].

Distribuţia dimensiunii particulelor pe care s-au făcut schimburile, determinată prin măsurarea la microscopul electronic a laturilor a circa 100 replici de carbon, obţinute după cristale cubice, este redată în figura 2. Din această figură, pentru zeolitul de tip A s-a considerat că dimensiunea medie este cea de 2 μ ($r = 2$ μ), iar pentru sita moleculară de tip X $\overline{r} = 1{,}4$ μ.

Pentru efectuarea unui ciclu de schimb, s-a utilizat o tehnică obişnuită în schimbul de ioni pe site moleculare [15]. Astfel, probele de site moleculare, uscate la etuvă la 110°C, s-au cîntărit şi contactat în

condiții determinate cu soluția de clorură de calciu. După trecerea intervalului de timp stabilit, soluția epuizată s-a separat prin filtrare sub vid, iar zeolitul s-a spălat cu apă deionizată la liber de clor și a fost uscat la temperaturi între 110 și 250°C.

Pentru determinarea cineticii schimbului de ioni, s-au utilizat soluții de clorură de calciu de concentrații cuprinse între 5 și 30% gr, iar raportul între greutatea soluției și a sitei moleculare a avut valoarea 5.

În figurile 3 și 4 sînt reprezentate variațiile concentrațiilor ionilor de sodiu în sitele moleculare în urma repetării ciclurilor de schimb cu soluții proaspete. Rezultatele din figura 4 au fost obținute prin uscarea probelor între ciclurile de schimb la 250°C, metodă care permite un grad mai avansat de schimb [16].

Pentru calcularea coeficienților medii de difuziune, s-a determinat variația concentrației ionilor de sodiu în sitele moleculare în timpul unui ciclu. Rezultatele acestor determinări sînt reprezentate în figura 5.

Pe baza acestor rezultate, reprezentînd grafic ecuația (4) $\ln[X_{(Na)}]$ funcție de t, se obține o dreaptă a cărei pantă este $\frac{D\pi^2}{r^2}$ și din care cunoscînd pe r, raza medie a particulelor, s-a calculat coeficientul mediu de difuziune pentru schimbul Na — Ca în sita moleculară de tip A. Valoarea 563.10^{-14} găsită pe această cale este în concordanță cu valoarea găsită cu ajutorul primei ecuații a lui Fick.

S-a încercat apoi calcularea coeficienților medii de difuziune pentru schimbul Na — Ca în sitele moleculare de tip A și X cu ajutorul ecuației (5). În acest scop s-a efectuat cîte un ciclu de schimb cu soluție diluată de clorură de calciu în astfel de condiții ca ω (raportul între capacitatea de schimb a sitei și a soluției) să fie mai mare de 1,3 (în cazul nostru 1,5). Rezultatele acestor determinări sînt prezentate în figura 6, în care sînt reprezentate variațiile coeficienților de difuziune D_A și D_X în funcție de timp.

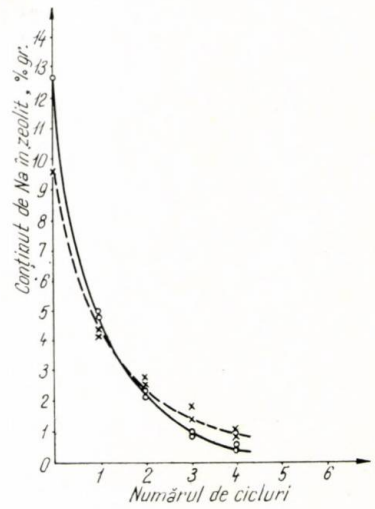


Fig. 4. Scăderea conținutului de ioni de sodiu în sită, cu creșterea numărului ciclurilor de schimb (calcinare):
O – sită tip A.

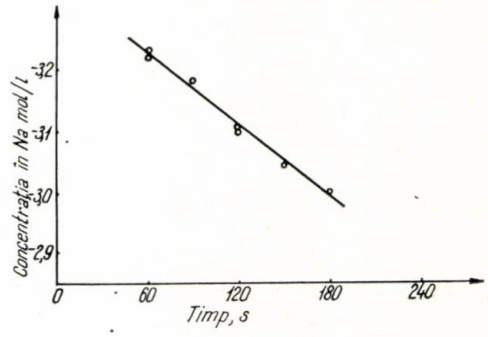


Fig. 5. Variația concentrației ionilor de sodiu în soluția de schimb (pentru 1 ciclu):
O – sita A.

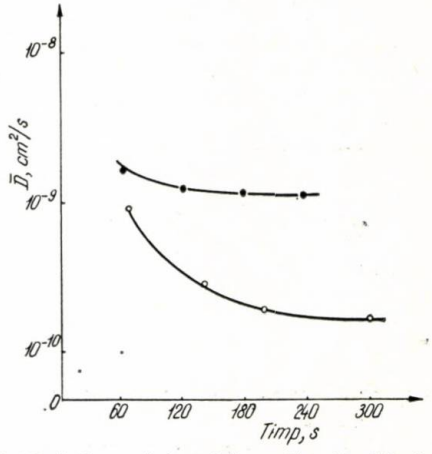


Fig. 6. Variația coeficientului mediu de difuzie $\overline{D}$ cu timpul:
● – sită X; O – sită A.

Discuții

Examinînd variația conținutului de ioni de sodiu în zeolit în funcție de numărul de cicluri de cîte 15 min, în condițiile menționate, s-a constatat că după prima contactare se produce cea mai mare scădere a conținutului de ioni de sodiu din sita moleculară; în ciclurile succesive scăderea este din ce în ce mai mică, după circa șapte cicluri ea ajungînd la 0,02 g. Prin procedeul în care se combină ciclurile de schimb cu cîte o uscare—calcinare la o temperatură de 250°C, scăderea conținutului de ioni de sodiu, deși din ce în ce mai mică și în acest caz, este mult mai pronunțată, astfel că după patru cicluri ionii de sodiu scad sub 10% din concentrația lor inițială. Creșterea randamentului de schimb ar putea fi explicată dacă se ia în considerare faptul că în soluție ionii de calciu care efectuează schimbul sînt hidratați. Apropierea acestor ioni hidratați prin cavitățile și porii sitei moleculare de ionii de sodiu este mai dificilă datorită „norilor" ce înconjoară fiecare ion atît de calciu, cît și de sodiu. Accelerarea schimbului de ioni, datorită îndepărtării apei din rețea între cicluri, sugerează ideia că reacția de schimb ionic nu se produce prin ciocniri, ci că hidratarea ionilor de sodiu în rețeaua cristalină este

însoțită de apariția unei posibilități de migrare în interiorul rețelei. Dacă sita se află în soluția de clorură de calciu, o parte din „locurile" ionilor de sodiu sînt astfel ocupate de calciu, dar și acestea nu în mod definitiv, fiindcă și calciul este în măsură să se desprindă din nou, datorită labilizării prin hidratare. Menținerea unei concentrații mari a ionilor de calciu în soluție mărește probabilitatea ca locul fiecărui sodiu mobil să fie ocupat de calciu. Dacă după atingerea unui echilibru dinamic între cei doi cationi, apa din structură se îndepărtează, calciul, din motive energetice, își fixează ambele valențe în interiorul rețelei sitei moleculare. Posibilitatea de a se rehidrata și migra în următorul ciclu de schimb este mai mică pentru ionii de calciu fixați decît pentru ionii de sodiu, deoarece un ion de sodiu poate fi înconjurat de molecule de apă din toate direcțiile minus cea în care se găsește valența, orientată spre rețea și transformat în ion mobil, în timp ce ionul de calciu, cu cele două valențe ale sale, este „îngropat" pe jumătate în rețea și nu poate fi hidratat decît pe jumătate, rămînînd imobil. În sprijinul acestui mecanism vine și faptul cunoscut că o sită moleculară de sodiu pusă în apă distilată, mărește valoarea *p*H-ului acesteia pînă la 9,5—9,8, tocmai datorită „labilizării" prin hidratare a ionilor de sodiu. Analiza unei site moleculare „spălate" pînă la un *p*H sub 9,5, arată o cantitate de ioni de sodiu mai mică decît cea stoichiometrică necesară (raportată la cantitatea de Al).

Determinarea caracteristicilor fizico-structurale, ca: spectrul de difracție a razelor X, capacitatea de adsorbție a apei și benzenului, a arătat însă că schimbarea înaintată a ionilor de sodiu prin procedeul cu uscare intermediară în zeolitul de tip A este însoțită de degradarea structurii cristaline. Structura sitei moleculare de tip X rămîne nealterată.

În ceea ce privește determinarea coeficientului de difuziune în cazul schimbului de ioni pe site moleculare, cînd nu se urmărește reținerea unui ion oarecare dintr-o soluție diluată prin substituirea sodiului din structură, ci obținerea unui grad cît mai avansat de schimb al lui cu alți cationi, pentru modificarea dimensiunii porilor sau pentru a-i conferi noi proprietăți, ecuația (5) nu este valabilă decît dacă $\omega \geqslant 1{,}3$, adică concentrația unui ion oarecare în soluție se stabilește intenționat mai mare decît capacitatea de schimb a sitei, pentru a deplasa echilibrul de schimb în sensul dorit. Valorile coeficienților medii de difuziune calculați cu ajutorul acestei ecuații sînt mai mici decît cele ale coeficienților de difuziune aparenți, determinați prin metode radiochimice însă de ordin de mărime apropiată cu a coeficienților inițiali de difuziune, indicați în literatură pentru schimbul metalelor alcaline cu alcalino-teroase în zeoliți cu pori largi. Pentru determinarea coeficienților inițiali de difuziune D_0 este necesară extrapolarea rezultatelor din figura 7, care, după cum rezultă din alura curbelor, este nesigură. Totuși se poate afirma că valorile lui D_0 vor fi sigur mai mari decît ale lui D la 60 s, adică pentru site de tip X, apropiate de cele din literatură.

Cu toate acestea, determinarea coeficienților de difuzie cu ajutorul ecuației (5) nu se recomandă, fiind însoțită de unele intervenții arbitrare ale cercetătorului în limitarea dezvoltării în serie a ecuației Sn, $\operatorname{ctg} Sn = 1 + \frac{Sn^2}{3\omega}$, la alegerea uneia dintre soluțiile acestei ecuații pentru calcularea lui $\overline{D}$, la determinarea lui $(\overline{X}_{Na})_{t=\infty}$, adică a concentrației ionilor de sodiu la echilibru după un timp suficient de lung și la determinarea razei medii a cristalelor pe care s-a efectuat schimbul.

Cu toate acestea, se consideră că determinarea pe această cale a coeficienților de difuziune în condiții de schimb mai apropiate de cele folosite în schimbul de ioni pe site moleculare dă informații utile.

Din diferența ordinelor de mărime ale celor doi coeficienți astfel determinați, rezultă că difuziunea este foarte mult influențată de dimensiunile porilor sitelor moleculare, deși în ambele cazuri, fenomenul se desfășoară în condiții de curgere de tip Knudsen. Astfel, pentru o micșorare a porilor cu circa 1/2 din dimensiunea inițială (de la 9 la 4 Å) duce la micșorarea coeficientului de difuziune cu un ordin de mărime (de la 10^{-9} la 10^{-10}).

Trecerea unui ion de calciu hidratat prin porii sitei moleculare de tip X întîmpină o rezistență mult mai mică decît la trecerea lui prin porii sitei de 4 Å, ai cărei pori au dimensiunile foarte apropiate de ai „norului" de hidratare. Fenomenul se explică mai greu dacă se iau în considerație energiile de legătură a ionilor de sodiu și calciu în sitele moleculare de tip A și X, care sînt apropiate.

Scăderea în timp a valorilor coeficienților medii de difuziune arată că, deși difuziunea se face în pori de dimensiuni diferite, totuși, pe măsura atingerii echilibrului de schimb, difuziunea ionilor de calciu din soluție în interiorul structurii este îngreuiată de prezența ionilor de calciu aflați deja în structură, în pozițiile cele mai accesibile, deci mai apropiați de exterior. Tendința coeficienților de difuziune de a atinge o valoare minimă constantă reflectă tocmai atingerea echilibrului de schimb.

Din cele menționate rezultă că determinarea coeficienților medii de difuziune a permis punerea în evidență a influenței tipului de structură și a dimensiunii porilor sitelor moleculare studiate asupra ordinului de mărime a acestor coeficienți și a variației lor în timp, de asemenea a variației concentrației ionilor de sodiu în cele două structuri, în funcție de numărul ciclurilor de schimb.

Bibliografie

1. Barrer, R. M. În: Helv. Chim. Acta, **39**, nr. 61, 1956, p. 517.
2. Neimark, I. E. și Piontkovskaia, M. A. Teoliti, ih sintez, svoiskai primenenie lad. Nauka, Moskva, 1965.
3. * * * Union Carbide. Brevet S.U.A. 3130006, 1964.
4. * * * VEB Ffk. Wolfen, Brevet Francez 1310179, 1961.
5. * * * Northon Company, Brevet francez, 1365740, 1963.
6. Ames, L. L. În: The Amer. Mineralog., **50**, nr. 3—4, 1965, p. 465.
7. Dyer, A., Fawcett, J. M. În: J. Inorg. Nucl. Chem., **28**, nr. 2, 1966, p. 615.
8. Wolff, I. și Fuetrig, În: Chemische Technik, **18**, nr. 1, 1966, p. 1.
9. Săbău, C. Schimbul ionic. Editura Academiei Republicii Socialiste România, 1967.
10. Tetenbaum, I. și Gregor, R. În: J. Phy. Chem., **58**, 1954, p. ! 152.
11. Mirski, M. S., Maximova, L. M. Sinteticeskie țeoliti. Izd. Nauka, 1962, p. 144.
12. Breck, D. W. În: J. Chem. Educ., **41**, nr. 12, 1964, p. 678.
13. Hersh, Ch. Molecular Sieves. Reinhold Publ. New-York, 1962.
14. Sokolov, V. A. Site moleculare și utilizarea lor (traducere din limba rusă), București, Ed. tehnică, 1964.
15. Piguzova, L. I. și Vituhina, A. S. În: Him. i tehnol. topliv i masel, **6**, 1963, p. 17.
16. Grace, W. R. & Co. Brevet francez 1465201, 1966.

E. Danciu

ECHILIBRUL LICHID-VAPORI. IV.* BINARELE SISTEMULUI TERNAR: PROPENOXID—ALDEHIDĂ PROPIONICĂ—ACETONĂ ÎN CONDIŢII IZOBARE

Acumularea noilor date experimentale privind echilibrul lichid-vapori se desfăşoară în mod accelerat, datorită, în special, unor cerinţe de ordin practic [1, 2]. Cu toate că literatura oferă numeroase metode de prezicere, actualele exigenţe de precizie impun, tot mai mult, determinarea experimentală a datelor de echilibru. Metodele de corelare existente sînt utile, în special, pentru eliminarea determinărilor eronate şi pentru interpolări exacte şi rapide. Desigur, acumularea informaţiilor experimentale va permite generalizări care vor duce, în cele din urmă, la elaborarea unei teorii unitare, capabile să furnizeze date de echilibru pentru amestecuri pornind exclusiv de la proprietăţile componentelor acestora. Astfel de încercări au fost întreprinse [3—7], însă ele nu satisfac decît în cazuri speciale. Deocamdată numărul mare de informaţii experimentale necesare cu privire la componentele pure, aproximaţiile introduse şi calculul greoi conduc, în majoritatea cazurilor, la un consum de timp mai mare decît cele necesare determinării experimentale şi corelării prin metode simple a echilibrelor lichid-vapori pentru amestecurile respective.

* Partea a III-a, s-a publicat în: Studii şi cercetări de chimie, **16**, 1968, p. 987.

Utilitatea determinării şi prelucrării datelor de echilibru la cele trei sisteme binare provenite din asocierea succesivă a componentelor sistemului ternar propenoxid—aldehidă propionică—acetonă rezultă din următoarele considerente:

a) Aceste componente sînt constituenţi ai amestecurilor rezultate la izomerizarea catalitică a propenoxidului. Procedeele care folosesc catalizatori cu caracter acid [8—10] conduc preponderent la compuşii carbonilici menţionaţi. Datele de echilibru ale sistemelor binare pot fi, deci, utile la calculul eficacităţii coloanelor de rectificare destinate separării acestor amestecuri.

b) Dată fiind izomeria compuşilor studiaţi, devine posibilă o mai uşoară apreciere a efectului pe care îl au funcţiile organice diferite asupra interacţiunilor moleculare din amestecurile lichide respective.

c) Constantele ecuaţiilor de corelare obţinute vor putea eventual fi folosite în corelarea datelor sistemului ternar [11].

Partea experimentală

a) *Aparatul folosit* s-a descris într-o lucrare anterioară [12]. Datorită uşoarei oxidabilităţi a aldehidei propionice, determinările la cele două

Tabela 1

CONSTANTE FIZICE ALE COMPONENTELOR UTILIZATE

Nr.	Componenta / Proprietate		Propenoxid obs.	Propenoxid lit.	Aldehidă propionică obs.	Aldehidă propionică lit.	Acetonă obs.	Acetonă lit.
1	$(t)_{760}$, °C		34,25	34,2 [13]	47,98	47,93 [18]	56,20	56,2 [20]
2	$(\Delta t/\Delta P)_{750}$, °C/mm Hg		0,035	0,036 [14]*	0,037	0,0378 [18]	0,037	0,038 [20]
3	n_D^{25}		1,3632	1,363 [15]	1,3590	1,3593 [18]	1,3560	1,3563 [21]
4	$-(\Delta n_D/\Delta t)_{0-30°}$, °C		$5,6\cdot10^{-4}$	$5,6\cdot10^{-4}$ [14]*	$5,5\cdot10^{-4}$	$5,18\cdot10^{-4}$ [18]	$5,6\cdot10^{-4}$	$5,0\cdot10^{-4}$ [14]
5	ρ_4^{20}		0,829	0,829 [13]	0,800	0,797 [18]; 0,807 [19]	0,791	0,7908 [20]
6	$-(\Delta\rho/\Delta t)_{0-30°}$, g/cm³°C		$12,2\cdot10^{-4}$	$11,5\cdot10^{-4}$ [14]*	—	$11,7\cdot10^{-4}$ [18]	—	$11,1\cdot10^{-4}$ [14]
7	Impurit., % mol.		<0,1	—	<0,2 PO / Ac	—	<0,1	—
8	Grad ebuliometric		III	[16]	III	[16]	IV	[16]
9	$\lg P_j = f(t)$**	*a*	7,484 (30—50°); 7,323 (50—100°)	[17]	7,0798 (17—49°)	[18]	7,1481	[22]
		b	1,415 (30—50°); 1,363 (50—100°)		1167,0 (17—49°)		1221,4	
	(P_j — *mm* Hg)	*c*	273,15***		230		230	

* Valori pentru eterul etilic.
** Ecuaţii pentru presiunile de vapori: $\lg P_j = a - b/(t + c)$.
*** Ecuaţia s-a calculat din valori tabelate în literatura citată.

sisteme care conţin această componentă au fost efectuate sub argon dezoxigenat. În ebuliometrul diferenţial de comparaţie s-a folosit propenoxidul sau acetona. Datorită purităţii avansate şi stabilităţii termice ridicate a substanţelor utilizate, nu a fost necesară o funcţionare dinamică (alimentare continuă) a aparatului.

b) *Puritatea componentelor.* Substanţele folosite în operaţiile de purificare au fost: propenoxid de 99,9%, acetonă p.a. tratată cu carbonat de potasiu anhidru şi aldehidă propionică de 99,0% obţinută prin fracţionarea repetată a amestecului rezultat la izomerizarea propenoxidului în fază de vapori pe silicagel în strat fluidizat la temperaturi între 330 şi 350°C [10]. Purificarea lor avansată a fost realizată prin adsorbţia impurităţilor (apă, alcooli) pe site moleculare 4 A, urmată de rectificare pe o coloană de laborator avînd 18 talere teoretice. Cele două operaţii s-au repetat pînă la obţinerea condiţiilor de puritate indicate în tabela 1. Impurităţile din propenoxid şi acetonă nu sînt decelabile cromatografic, iar în aldehida propionică s-au decelat propenoxidul şi acetona, fiecare sub 0,1%.

c) *Metode analitice.* S-au folosit refractometria pentru sistemul propenoxid—acetonă şi cromatografia gaz-lichid pentru celelalte două sisteme. Probele-standard necesare etalonărilor au fost preparate în fiole prevăzute cu dopuri de cauciuc pregătite în prealabil prin menţinere timp de 24 de ore cu aproximativ aceleaşi compoziţii ca cele ce au servit ulterior la etalonări. După evacuare, fiolele au fost uscate cu un curent de argon trecut prin ace de seringă, vidate şi cîntărite. S-au introdus apoi, cu seringa, volumele calculate aproximativ pentru obţinerea compoziţiei dorite, întîi componenta mai volatilă şi apoi componenta grea, cu cîntăriri succesive la balanţa analitică. Greutatea amestecului realizat fiind în medie de 4,5 g, precizia stabilirii compoziţiilor era de 0,1% cu toată volatilitatea ridicată a celor trei substanţe. Amestecurile preparate astfel îşi păstrează compoziţia neschimbată timp de 4—6 zile. Pentru prelevarea probelor din fiole s-a folosit o microseringă pentru cromatografie cu volum total de 45 μl, evacuată fiind în prealabil cu argon.

Pentru obţinerea datelor necesare construirii curbei refractometrice la amestecurile de propenoxid — acetonă s-a folosit refractometrul de imersie Zeiss, cu blocul de prisme I termostatat la 20 ± 0,05°C. Probele au fost introduse prin slăbirea blocului prismelor atît cît să pătrundă acul seringii, evitîndu-se astfel evaporarea. Curba de etalonare s-a trasat direct cu datele din tabela 2, fără convertirea diviziunilor citite în indici de refracţie.

Tabela 2

DATE REFRACTOMETRICE PENTRU SISTEMUL PROPENOXID (1) — ACETONĂ (2) (x — FRACŢIA MOLARĂ A PROPENOXIDULUI)

x	I_D^{20} *	x	I_D^{20} *	x	I_D^{20} *
0,000	17,30	0,377	9,22	0,733	+1,70
0,106	15,03	0,462	7,48	0,832	—0,27
0,180	13,47	0,550	5,60	0,920	—2,03
0,285	11,30	0,632	3,43	1,000	—3,60

* Diviziuni la refractometru de imersie Zeiss, prevăzut cu blocul de prisme I (apa distilată: +85,50).

Cromatografia gaz-lichid a fost folosită pentru toate cele trei sisteme. S-a lucrat cu un cromatograf Willy Giede, prevăzut cu o coloană de 2,5 m şi 5 mm ∅, avînd 25% β, β′-oxidipropionitril impregnat în sterchamol cu ∅ 0,2—0,32 mm, la temperatura de 50°C ± 0,5°C, cu hidrogen ca gaz purtător, la un debit de 40 cm³/min. Separarea fiind foarte netă, a fost posibilă intercalarea cromatogramelor. Compoziţiile cromatografice x_a au fost evaluate din ariile triunghiurilor calculate cu semibaza măsurată la jumătatea înălţimii vîrfului respectiv. Pentru sistemele propenoxid—aldehidă propionică şi aldehidă propionică—acetonă a fost necesară construirea diagramelor de etalonare, deoarece în aceste cazuri intervin diferenţe sistematice între compoziţiile evaluate prin metoda triunghiurilor şi compoziţiile probelor—standard x. Aceste diferenţe provin dintr-o uşoară alungire posterioară a vîrfului de aldehidă propionică. În diagramele din figura 1 şi 2 sînt redate curbele de etalonare şi gradul de reproductibilitate a analizelor în fiecare regiune a compoziţiilor. Se poate constata că diferenţele într-o serie de 3—4 determinări pe aceeaşi compoziţie-standard sînt de maximum ±0,005 în termeni de fracţii molare sau de masă (cei trei compuşi sînt izomeri).

Tehnica determinării datelor de echilibru a fost descrisă anterior [12].

Rezultatele experimentale şi corelarea lor

Pentru fiecare sistem binar s-au determinat între 20 şi 25 echilibre izobare în condiţii optime privind debitul de condensat V_v şi supraîncălzirea vaporilor după separarea lor de faza lichidă $\Delta t_s = t_s - t$. Pe lîngă compoziţiile celor două faze în echilibru x şi y, metoda experimentală aplicată permite determinarea directă a diferenţei, $\Delta t_1 = t - t_1$, t fiind temperatura de fierbere a amestecului lichid de compoziţie x, iar t_1 — temperatura de fierbere a componentei uşor volatile, ambele la aceeaşi presiune totală P_0. S-a arătat anterior [11, 12] că dacă cele două componente ale amestecului au valori ale rapoartelor $(\Delta t/\Delta P)_{P_0}$ mult apropiate, diferenţele Δt_1 pot fi determinate la presiuni diferite de la o determinare la alta. În asemenea cazuri abaterea de ± 20 mm Hg de la presiunea normală nu afectează datele primare x, y şi Δt_1. Din tabela 1 rezultă că cele trei componente îndeplinesc condiţia privind cvasiegalitatea rapoartelor $(\Delta t/\Delta P)_{760}$ încît toate relaţiile şi diagramele din prezenta lucrare sînt valabile, cu aproximaţii care se includ în erorile experimentale, pentru presiuni P_0 cuprinse între 740 şi 780 mm Hg. Astfel, cum diferenţa maximă între rapoartele $(\Delta t/\Delta P)_{760}$ este de 0,002°C/mm Hg (între propenoxidul pur şi între acetona sau aldehida propionică pură) la diferenţe de ± 20 mm Hg apar diferenţe maxime necontrolabile de ± 0,04°C în valorile Δt_1 măsurate între aparatul de echilibru şi ebuliometrul de referinţă încărcat cu propenoxid pentru sistemele care îl conţin drept componentă uşoară. La sistemul aldehidă propionică—acetonă, pentru care s-a folosit acetona drept lichid de referinţă în ebuliometrul diferenţial de comparaţie, nu apar astfel de erori sistematice.

Precizia citirilor la compensograful electronic, care înregistra Δt_1 în primele două cazuri, iar la ultimul sistem Δt_2, era de $\pm$ 0,05°C.

Datele primare x, y și Δt_1 au fost prelucrate și corelate atît prin metode algebrice, cît și prin metoda coeficienților de activitate în ordinea următoare.

a) Curba de echilibru $y\,(x)$ s-a corelat cu ajutorul unei metode algebrice bazată pe un model cinetic de reprezentare a tranzițiilor dintre faza lichidă și faza vapori [23]. Pentru un amestec binar oarecare acest model duce la ecuația:

$$Y_1 = a_{12}\frac{a_{11}X_1 + 1}{a_{22}X_2 + 1} = \frac{1}{Y_2} \qquad (1)$$

care corelează direct compozițiile celor două faze exprimate în rapoartele molare ale componentei ușoare Y_1 și X_1.

Semnificația fizică a constantelor a_{11}, a_{12} și a_{22} rezultă din interpretarea lor ca rapoarte ale probabilităților P_{jl} de tranziție a componentei L aflată în stratul-limită lichid al interfeței lichid/vapori, L_i, în interacțiune esențială cu componenta, J, activată termic în masa fazei lichide, J^*:

$$a_{11} = \frac{P_{11}}{P_{21}}\ ;\quad a_{12} = \frac{P_{21}}{P_{12}}\ ;\quad a_{22} = \frac{P_{22}}{P_{12}}\ .$$

Probabilitatea de tranziție $P_{jl} = k_{jl}\,K_{jl}\,k_j^*\,k_l^i$ este compusă din: k_{jl} — constanta de viteză a procesului de desprindere a moleculei L din complexul activat $(Jl)_i$ pentru a trece în faza vapori, l; K_{jl} — constanta echilibrului $J^* + L_i \rightleftarrows (Jl)_i$; și din k_j^* și k_l^i care sînt constante de proporționalitate provenite din ipotezele simplificatoare conform cărora $[J^*] = k_j^*\,[J]$ și, respectiv, $[L_i] = k_l^i\,[L]$. Deocamdată au fost indicate procedee pentru evaluarea constantelor a_{11}, a_{12} și a_{22} din puține date experimentale [23]. Pe calea indicată ele vor putea fi calculate eventual din tratarea cantitativă a unor procese mai simple decît procesele de vaporizare — condensare în apropierea echilibrului termodinamic dintre fazele amestecurilor de substanțe. Deși valabile pentru anumite condiții de presiune și temperatură, avînd în vedere că aceste constante provin din rapoarte ale unor constante de viteză și de echilibru, este de așteptat ca și în condiții izobare, în intervale de temperatură moderate, ele să rămînă constante.

Pentru sistemele care admit simultan condițiile $a_{12} = a_{11}\cdot a_{22} = 1$, astfel încît $a_{11} = 1/a_{22}$ reprezintă tocmai volatilitatea relativă α_{12} a componentei ușoare (1) în raport cu componenta grea (2), ecuația (1) se simplifică la o ecuație Fenske:

$$Y_1 = \alpha_{12}X_1 \qquad (2)$$

Toate cele trei sisteme examinate în prezenta lucrare admit astfel de ecuații, deoarece volatilitățile relative, calculate cu perechile de valori x și y determinate experimental, au practic aceleași valori pe întreg intervalul de concentrații. În diagramele de echilibru din figurile 3, 4 și 5, curbele $y_c(x)$ și $(y_c - x)(x)$ au fost trasate tocmai cu ajutorul unei ecuații (2) în care pentru α_{12} s-au folosit volatilitățile relative medii ale fiecărui sistem.

O primă verificare a consistenței datelor experimentale rezultă din faptul că punctele figurate sînt practic situate pe curbele calculate.

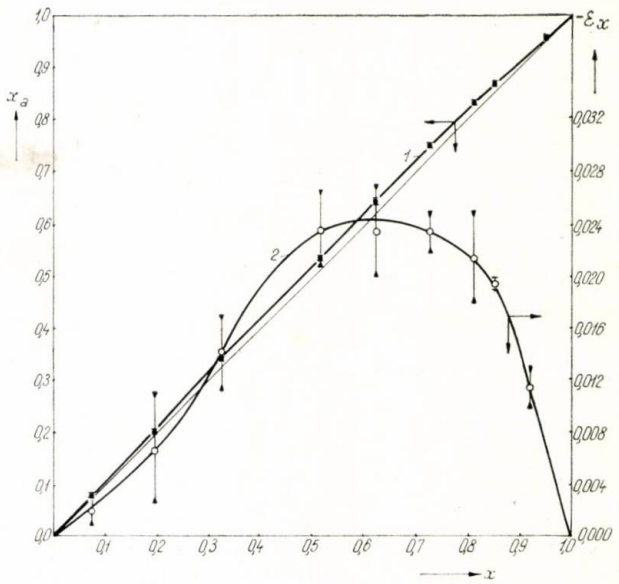


Fig. 1. Diagrama de etalonare la analiza cromatografică a amestecurilor de propenoxid — aldehidă propionică: x — fracția molară reală a propenoxidului; x_a — fracția molară a propenoxidului, calculată din ariile vîrfurilor cromatografice; $\varepsilon_x = x - x_a$ — corecția de scăzut din determinarea cromatografică; *1* — curba $x_a\,(x)$; *2* — curba $\varepsilon_x\,(x)$.

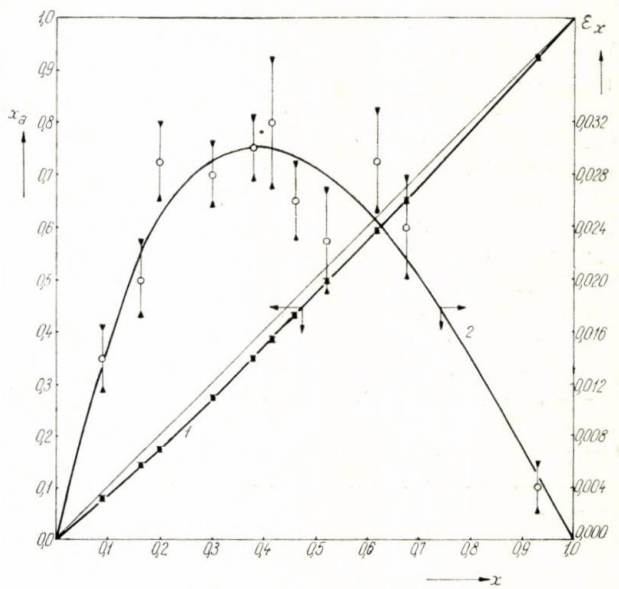


Fig. 2. Diagrama de etalonare la analiza cromatografică a amestecurilor de aldehidă propionică — acetonă: x — fracție molară reală a aldehidei propionice; x_a — fracția molară a aldehidei propionice calculată din ariile vîrfurilor cromatografice; $\varepsilon_x = x - x_a$ — corecția de însumat la determinarea cromatografică; *1* — curba $x_a\,(x)$; *2* — curba $\varepsilon_x\,(x)$.

b) Curba de fierbere $t\,(x)$, pentru cazul amestecurilor binare omogene fără punct azeotropic, poate fi corelată cu ecuațiile [24]:

$$X_1 = A_1\theta_2^B\ ;\quad X_1 > 1 \qquad (3)$$

sau:

$$X_2 = A_2\theta_1^B\ ;\quad X_2 > 1 \qquad (3')$$

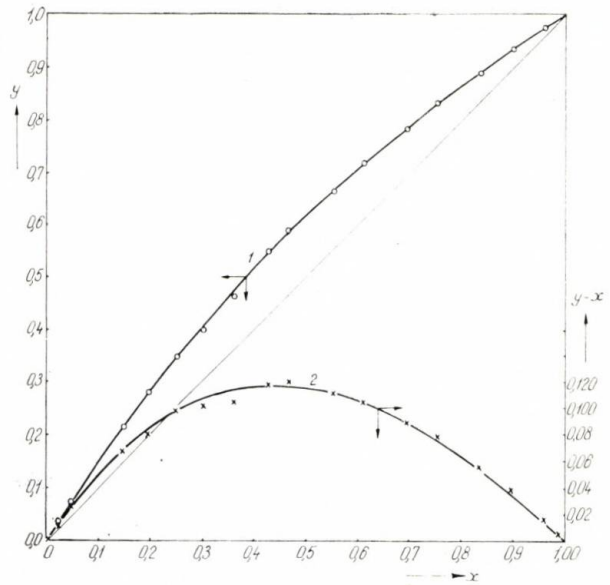


Fig. 3. Diagrama de echilibru la sistemul propenoxid—aldehidă propionică:

O, X — date experimentale ($P_0 = 747 \pm 4$ mm Hg); *1* — curba de echilibru $y_c(x)$ construită prin intermediul ecuației (2) în care $\alpha_{12} = 1{,}600$; *2* — curba $(y_c - x)$ (x) construită după curba (1).

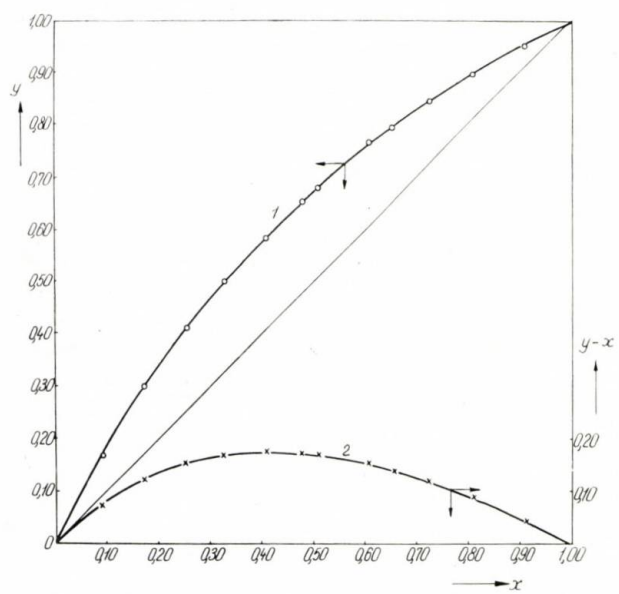


Fig. 4. Diagrama de echilibru la sistemul propenoxid—acetonă:

O, X — date experimentale ($P_0 = 753 \pm 3$ mm Hg); *1* — curba de echilibru $y_c(x)$ construită prin intermediul ecuației (2) în care $\alpha_{12} = 2{,}033$; *2* — curba $(y_c - x)$ (x) construită după curba (1).

în care:

$$X_1 = 1/X_2 = x/(1-x);$$
$$\theta_1 = 1/\theta_2 = \vartheta/(1-\vartheta) = \Delta t_1/\Delta t_2;$$
$$\vartheta = \Delta t_1/\Delta t_0; \quad \Delta t_0 = \Delta t_1 + \Delta t_2;$$
$$\Delta t_2 = t_2 - t; \quad A_1 = 1/A_2.$$

A_1, A_2 și B sînt constante empirice, iar $\Delta t_0 = t_2 - t_1$ este diferența dintre temperaturile de fierbere ale celor două componente pure la presiunea de 760 mm Hg.

Cu perechile de valori x și Δt_1 determinate experimental s-au evaluat constantele A_j și B din ecuațiile (3) și (3′). În acest scop, pentru fiecare sistem studiat s-au reprezentat perechile de valori X_j și θ_l în diagramele logaritmice din figurile 6, 7 și 8.

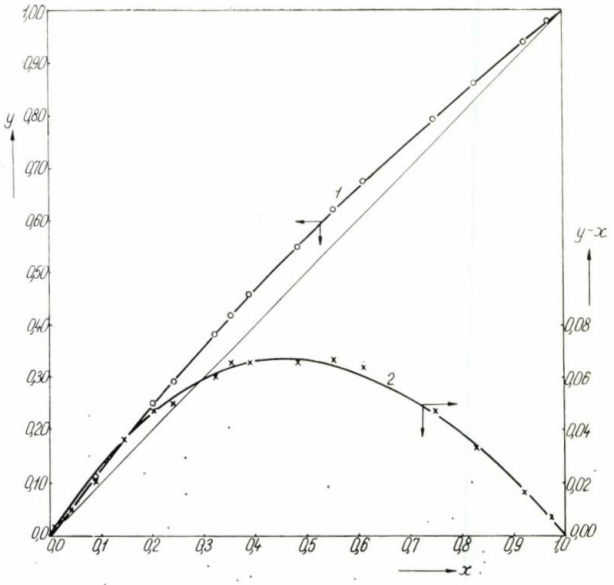


Fig. 5. Diagrama de echilibru la sistemul aldehidă propionică—acetonă:

O, X — date experimentale ($P_0 = 753 \pm 3$ mm Hg); *1* — curba de echilibru $y_c(x)$ construită prin intermediul ecuației (2) în care $\alpha_{12} = 1{,}306$; *2* — curba $(y_c - x)$ (x) construită după curba (1).

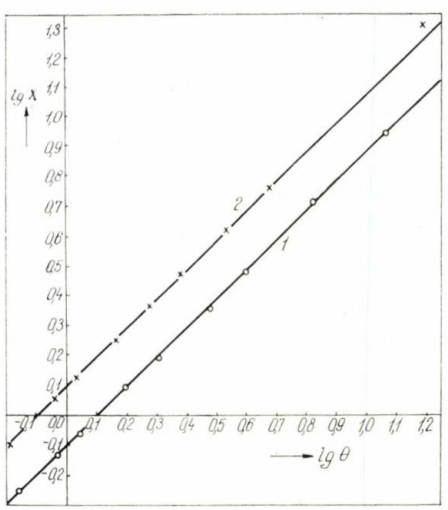


Fig. 6. Liniarizarea curbei de fierbere la sistemul propenoxid—aldehidă propionică:

O, X — date experimentale determinate între 743 și 751 mm Hg;
1 — dreapta $\lg X_1 = \lg A_1 + B \lg \theta_2$ ⎫ $A_1 = 1/A_2 = 0{,}798$
2 — dreapta $\lg X_2 = \lg A_2 + B \lg \theta_1$ ⎭ $B = 0{,}98$.

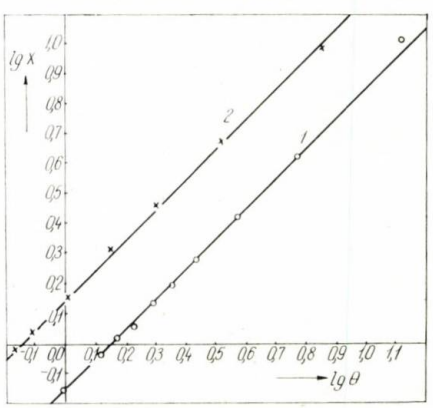


Fig. 7. Liniarizarea curbei de fierbere la sistemul propenoxid—acetonă:

O, X — date experimentale determinate între 750 și 756 mm Hg;
1 — dreapta $\lg X_1 = \lg A_1 + B \lg \theta_2$ ⎫ $A_1 = 1/A_2 = 0{,}708$
2 — dreapta $\lg X_2 = \lg A_2 + B \lg \theta_1$ ⎭ $B = 1{,}00$.

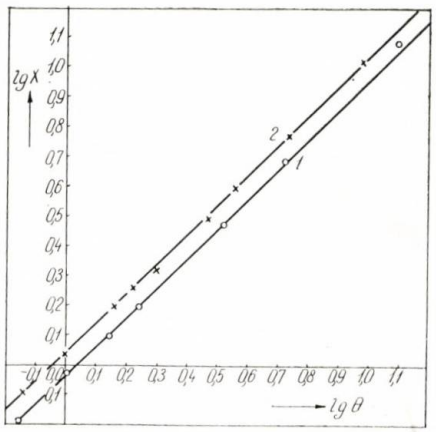


Fig. 8. Liniarizarea curbei de fierbere la sistemul aldehidă propionică — acetonă:

O, × — date experimentale determinate între 752 și 758 mm Hg; *1* — dreapta $\lg X_1 = \lg A_1 + B \lg \theta_2$ ($A_1 = 1/A_2 = 0{,}912$ *2* — dreapta $\lg X_2 = \lg A_2 + B \lg \theta_1$ ($B = 1{,}00$.

c) Cu ecuațiile (3) și (3′), definite pentru fiecare sistem, s-au calculat valorile x_c, luîndu-se ca bază valorile Δt_1 sau Δt_2 măsurate. Din valorile x_c astfel obținute s-au calculat valori y_c prin intermediul ecuațiilor (2). Seria de valori Δt_1, x_c și y_c a servit la trasarea curbelor Δt_1 (x_c) și Δt_1 (y_c) din diagramele de fierbere reprezentate în figurile 9, 10 și 11.

Faptul că punctele experimentale sînt situate practic pe curbele calculate justifică folosirea metodelor de corelare propuse.

d) O parte din datele experimentale primare și cele recalculate cu ecuațiile de corelare (2) și (3) au servit la verificarea consistenței termodinamice prin intermediul coeficienților de activitate calculați pentru $P_0 = 760$ mm Hg. Presiunile de vapori ale componentelor pure au fost calculate la temperaturile t, rezultate din Δt_1 sau Δt_2 și valori t_1, respectiv t_2,

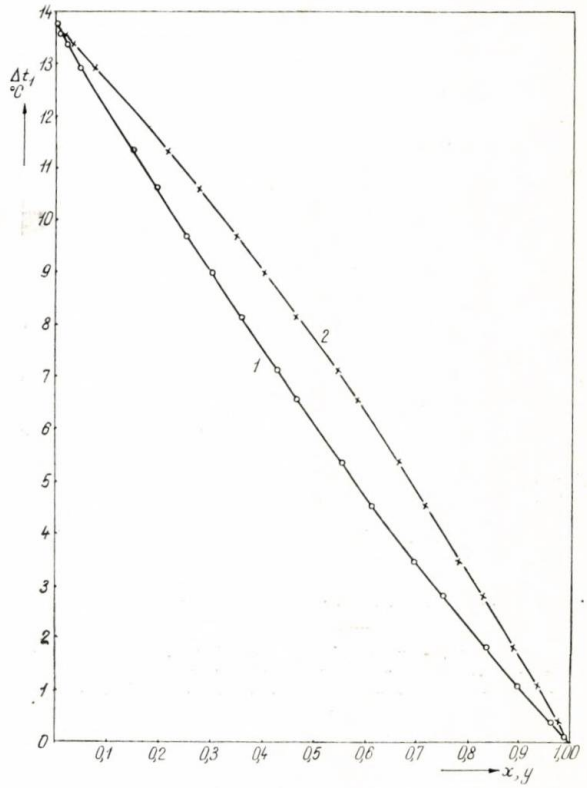


Fig. 9. Diagrama de fierbere la sistemul propenoxid-aldehidă propionică ($P_0 = 760 \pm 20$ mm Hg):

O, □ — date experimentale; *1* — curba de fierbere Δt_1 (x_c), trasată prin intermediul ecuației (3); *2* — curba vaporilor Δt_1 (y_c), trasată prin intermediul ecuațiilor (3) și (2).

pentru 760 mm Hg, din ecuațiile indicate în tabela 1. S-au calculat, de asemenea, rapoartele $\alpha_{12}^0 = P_1/P_2$ pentru a fi comparate cu volatilitățile relative α_{12} rezultate din compozițiile x și y. Rezultatele obținute sînt redate în tabelele 3, 4 și 5.

Tabela 3

DATE DE ECHILIBRU LICHID—VAPORI PENTRU SISTEMUL PROPENOXID (1) — ALDEHIDĂ PROPIONICĂ (2)

Nr.	Date experimentale *a)*			*b)*	*c)*	*d)*		P_1 [17]	P_2 [18]	*e)*			*f)*	*f)*
	Δt_1, °C	x	y	α_{12}	x_c	y_c	$(t)_{760}$, °C	mm Hg		α_{12}^0	γ_1	γ_2	$\gamma_{1,c}$	$\gamma_{2,c}$
1	13,73	0,000	0,000	—	0,000	0,000	47,98	1 196	761,5	1,570	—	0,998	—	0,998
2	12,89	0,047	0,074	1,620	0,052	0,080	47,15	1 168	739,9	1,580	1,023	0,998	1,000	0,996
3	11,33	0,148	0,215	1,577	0,149	0,218	45,60	1 107	700,2	1,577	0,999	1,000	1,004	0,998
4	9,67	0,250	0,348	1,601	0,255	0,353	43,92	1 050	660,0	1,591	1,006	1,001	1,002	1,000
5	8,97	0,301	0,402	1,561	0,300	0,407	43,22	1 025	643,5	1,593	0,991	1,011	1,005	1,000
6	7,10	0,428	0,546	1,607	0,427	0,544	41,35	966	604,4	1,597	1,003	0,999	1,004	1,000
7	6,54	0,466	0,586	1,622	0,467	0,584	40,80	948	589,3	1,608	1,007	1,000	1,003	1,004
8	5,36	0,554	0,665	1,598	0,553	0,664	39,60	911	564,1	1,615	1,001	1,012	1,001	1,011
9	4,53	0,610	0,715	1,604	0,615	0,718	38,78	887	547,0	1,620	1,002	1,015	1,000	1,016
10	3,43	0,695	0,783	1,583	0,700	0,789	37,68	855	524,9	1,628	1,001	1,030	1,002	1,017
11	2,78	0,753	0,831	1,613	0,754	0,831	37,03	836	512,3	1,631	1,003	1,015	1,001	1,018
12	1,80	0,837	0,891	1,592	0,836	0,891	36,05	809	493,7	1,638	1,000	1,028	1,001	1,021
13	1,09	0,898	0,936	1,661	0,899	0,934	35,34	790	480,5	1,643	1,002	0,994	1,000	1,034
14	0,37	0,962	0,977	1,678	0,964	0,977	34,62	769	466,9	1,645	1,003	0,985	1,000	1,039
15	0,00	1,000	1,000	—	1,000	1,000	34,25	760	460,9	1,650	1,000	—	1,000	—

a) Condiții: $P_0 = 747 \pm 4$ mm Hg; $V_v = 1{,}3 \pm 0{,}1$ cm³/min.; $\Delta t_s = 1{,}0 \pm 0{,}5$°C; *b)* $\alpha_{12} = x_2 y_1 / x_1 y_2$; *c)* din $X_c = 0{,}798\, \theta_2^{0{,}98}$; $X_c = x_c/(1 - x_c)$; $\theta_2 = (t_2 - t)/(t - t_1)$; *d)* din $Y_c = 1{,}600\, X_c$; $Y_c = y_c/(1 - y_c)$; *e)* $\alpha_{12}^0 = P_1/P_2$; *f)* calculați cu x_c, y_c și $P_0 = 760$ mm Hg.

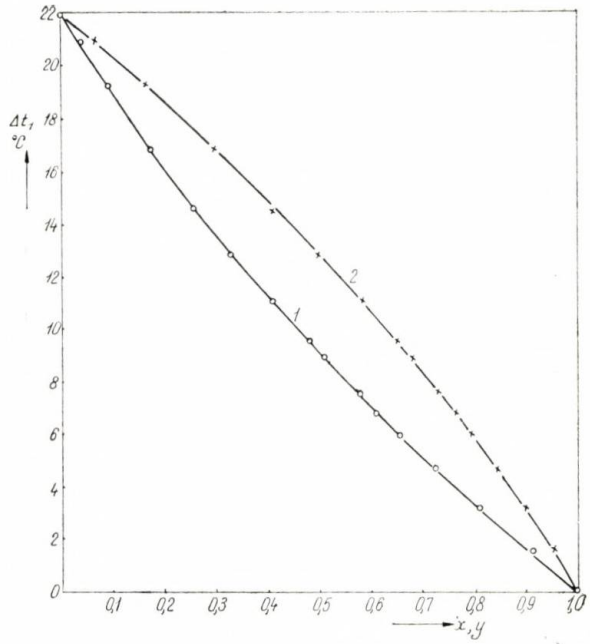


Fig. 10. Diagrama de fierbere la sistemul propenoxid—acetonă ($P_0 = 760 \pm 20$ mm Hg):
O, X — date experimentale; *1* — curba de fierbere Δt_1 (x_c) trasată prin intermediul ecuației (3); *2* — curba vaporilor Δt_1 (y_c), trasată prin intermediul ecuațiilor (3) și (2).

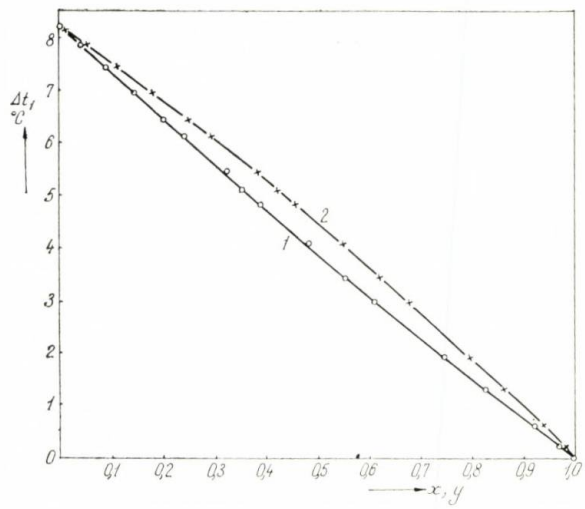


Fig. 11. Diagrama de fierbere la sistemul aldehidă propionică—acetonă ($P_0 = 760 \pm 20$ mm Hg):
O, X — date experimentale; *1* — curba de fierbere Δt_1 (x_c), trasată prin intermediul ecuației (3); *2* — curba vaporilor Δt_1 (y_c), trasată prin intermediul ecuațiilor (3) și (2).

Discuția rezultatelor

Rezultatele corelării datelor experimentale prin cele două categorii de metode apar în tabelele 6, 7 și 8.

Din tabela 6 rezultă că metodele algebrice permit nu numai corelarea independentă a celor două curbe din diagrama de fierbere, avantaj major în calculul coloanelor de rectificare, ci și o concordanță bună a valorilor calculate cu cele experimentale. Astfel, la corelarea curbelor de echilibru ale celor trei sisteme cu ecuația (2), în care s-au folosit valorile medii ale volatilităților relative pentru constanta α_{12}, deși media abaterilor de la valoarea medie $\bar{\alpha}_{12}$ este mai mare de 1% la oricare din sistemele studiate, abaterile maxime ale valorilor y_c calculate față de cele determinate experimental, y, nu depășesc erorile analitice. Aceeași concluzie este valabilă și pentru folosirea ecuațiilor (3) și (3′) la corelarea curbei de fierbere t (x).

Deoarece sistemele studiate în prezenta lucrare admit ecuații de tip Fenske, urmează că $a_{12} = 1$, deci $P_{12} = P_{21}$ și $a_{11}\ a_{22} = 1$, deci $P_{11}\ P_{22} = P_{12}^2$. Din tabela 7 rezultă următoarea succesiune pentru cele trei probabilități de tranziție ale oricărui sistem inclus: $P_{11} > P_{12} = P_{21} > P_{22}$. Cele trei componente, deși izomere, au tendințele de tranziție crescînd în ordinea indicată de valorile rapoartelor P_{11}/P_2

Tabela 4

DATE DE ECHILIBRU LICHID—VAPORI PENTRU SISTEMUL PROPENOXID (1) — ACETONĂ (2)

Nr.	Date experimentale *a)*			*b)*	*c)*	*d)*		P_1 [18]	P_2 [22]	*e)*			*f)*	*f)*
	Δt_1 °C	x	y	α_{12}	x_c	y_c	$(t)_{760}$, °C	mm Hg		α_{12}^0	γ_1	γ_2	$\gamma_{1,c}$	$\gamma_{2,c}$
1	21,95	0,000	0,000	—	0,000	0,000	56,20	1541	759,3	2,032	—	1,001	—	1,001
2	19,25	0,093	0,166	1,941	0,090	0,168	53,50	1420	691,5	2,053	0,956	1,010	1,000	1,005
3	16,85	0,174	0,296	1,996	0,176	0,303	51,10	1318	635,6	2,074	0,982	1,018	0,922	1,011
4	14,63	0,257	0,410	2,009	0,261	0,418	48,88	1230	586,4	2,095	0,985	1,028	0,989	1,020
5	12,85	0,328	0,497	2,024	0,333	0,504	47,10	1163	549,9	2,115	0,991	1,035	0,990	1,026
6	11,07	0,411	0,585	2,020	0,410	0,585	45,32	1099	515,0	2,135	0,986	1,039	0,987	1,038
7	9,51	0,481	0,652	2,022	0,480	0,652	43,76	1045	485,8	2,150	0,987	1,048	0,988	1,046
8	8,85	0,510	0,677	2,014	0,511	0,680	43,10	1022,5	473,9	2,158	0,988	1,058	0,990	1,048
9	7,48	0,579	0,734	2,006	0,578	0,736	41,73	977,2	450,0	2,172	0,987	1,068	0,991	1,057
10	6,75	0,610	0,763	2,058	0,614	0,764	41,00	954,6	437,6	2,180	0,997	1,056	0,990	1,062
11	5,93	0,656	0,794	2,021	0,657	0,796	40,18	929,0	423,9	2,190	0,991	1,061	0,990	1,065
12	4,65	0,726	0,845	2,058	0,725	0,843	38,90	890,0	403,6	2,203	0,994	1,065	0,993	1,073
13	3,17	0,809	0,898	2,079	0,808	0,895	37,42	846,8	380,8	2,223	0,997	1,067	0,995	1,091
14	1,55	0,912	0,953	1,957	0,903	0,950	35,80	801,7	357,3	2,244	0,990	1,138	0,997	1,096
15	0,00	1,000	1,000	—	1,000	1,000	34,25	759,8	335,7	2,262	1,000	—	1,000	—

a) Condiții: $P_0 = 753 \pm 3$ mm Hg; $V_v = 1{,}25 \pm 0{,}05$ cm³/min; $\Delta t_g = 1{,}0 \pm 0{,}5$°C; *b)* $\alpha_{12} = y_1x_2/y_2x_1$; *c)* din $X_c = 0{,}708\ \theta_2$; $X_c = x_c/(1 - x_c)$; $\theta_2 = (t_2 - t)/(t - t_1)$; *d)* din $Y_c = 2{,}033\ X_c$; $Y_c = y_c/(1 - y_c)$; *e)* $\alpha_{12}^0 = P_1/P_2$; *f)* calculați cu x_c, y_c și $P_0 = 760$ mm Hg.

Tabela 5

DATE DE ECHILIBRU LICHID—VAPORI PENTRU SISTEMUL ALDEHIDĂ PROPIONICĂ (1) – ACETONĂ (2)

Nr.	Date experimentale *a)*			*b)*	*c)*	*d)*	$(t)_{760}$	P_1 [18]	P_2 [22]	*e)*			*f)*	*f)*
	Δt_1, °C	x	y	α_{12}	x_c	y_c	°C	mm Hg		α_{12}^0	γ_1	γ_2	$\gamma_{1,c}$	$\gamma_{2,c}$
1	8,21	0,000	0,000	—	0,000	0,000	56,20	1005,3	759,3	1,325	—	1,000	—	1,000
2	7,87	0,040	0,050	1,263	0,038	0,049	55,85	993,8	750,2	1,325	0,956	1,001	0,987	1,000
3	7,43	0,089	0,110	1,265	0,087	0,111	55,41	979,3	738,8	1,325	0,961	1,003	0,991	1,000
4	6,93	0,145	0,181	1,303	0,144	0,180	54,91	963,2	726,1	1,326	0,986	1,002	0,986	1,001
5	6,43	0,202	0,249	1,310	0,201	0,248	54,41	947,5	713,7	1,327	0,989	1,001	0,990	1,001
6	6,11	0,242	0,292	1,292	0,242	0,295	54,09	937,5	706,0	1,327	0,979	1,005	0,988	1,001
7	5,10	0,355	0,421	1,321	0,357	0,421	53,08	906,4	681,6	1,329	0,994	1,001	0,988	1,003
8	4,84	0,390	0,456	1,311	0,389	0,454	52,82	898,5	675,2	1,330	0,994	1,004	0,988	1,005
9	4,09	0,484	0,550	1,303	0,479	0,546	52,07	876,7	659,8	1,330	0,986	1,005	0,988	1,004
10	3,44	0,554	0,621	1,319	0,558	0,623	51,42	857,1	642,5	1,333	0,994	1,005	0,991	1,008
11	2,99	0,612	0,676	1,323	0,614	0,675	50,97	844,1	632,4	1,335	0,995	1,003	0,988	1,011
12	1,91	0,749	0,796	1,308	0,750	0,797	49,89	813,5	608,4	1,336	0,993	1,013	0,993	1,013
13	1,31	0,829	0,862	1,289	0,828	0,862	49,30	797,1	595,7	1,337	0,992	1,029	0,993	1,023
14	0,61	0,924	0,940	1,289	0,919	0,937	48,59	777,8	580,6	1,340	0,993	1,033	0,996	1,018
15	0,00	1,000	1,000	—	1,000	1,000	47,98	761,5	568,0	1,340	0,999	—	0,999	—

a) Condiţii: $P_0 = 755 \pm 3$ mm Hg; $V_V = 1{,}3 \pm 0{,}05$ cm³/min.; $\Delta t_s = 1{,}5 \pm 0{,}5$°C; *b)* $\alpha_{12} = y_1 x_2 / y_2 x_1$; *c)* calculat din $X_c = 0{,}912\ \theta_2$; $X_c = x_c/(1 - x_c)$; $\theta_2 = (t_2 - t)/(t - t_1)$; *d)* calculat din $Y_c = 1{,}306\ X_c$; $Y_c = y_c/(1 - y_c)$; *e)* $\alpha_{12} = P_1/P_2$; *f)* calculaţi cu x_c, y_c şi $P_0 = 760$ mm Hg.

Tabela 6

REZULTATELE CORELĂRII DATELOR EXPERIMENTALE PRIN METODE ALGEBRICE. VALORI MEDII, ABATERI MEDII ŞI MAXIME

Componente*		$\bar{\alpha}_{12}$	$\bar{\varepsilon}_\alpha$	$\bar{\varepsilon}_y$	$(\varepsilon_y)_{max}$	A_1	B	$\bar{\varepsilon}_x$	$(\varepsilon_x)_{max}$
1	2								
AP	Ac	1,306	0,015	0,001	0,003	0,912	1,000	0,003	0,005
PO	AP	1,600	0,023	0,002	0,006	0,798	0,980	0,002	0,005
PO	Ac	2,033	0,020	0,002	0,006	0,708	1,000	0,003	0,008

* AP – aldehidă propionică; Ac – acetonă; PO – propenoxid.

Tabela 7

RELAŢII ÎNTRE CONSTANTELE ECUAŢIILOR DE CORELARE ŞI DIFERENŢA DE TEMPERATURĂ Δt_0

Componente *a)*		$\frac{P_{11}}{P_{21}}$	$\frac{P_{22}}{P_{12}}$	*b)* $\frac{P_{11}}{P_{22}}$	Δt_0 °C	A_2	*c)* $(A_2)_c$	*d)* $(\alpha_{12})_c$
1	2							
AP	Ac	1,306	0,766	1,71	8,22	1,097	1,164	1,306
PO	AP	1,600	0,625	2,56	13,73	1,253	1,275	1,598
PO	Ac	2,033	0,492	4,13	21,95	1,412	1,439	2,033
Ac	MEC	2,075	0,482	4,31	23,30	1,474	1,466	2,105
B	T	2,473	0,405	6,12	30,50	1,550	1,610	2,487

a) AP – aldehidă propionică; Ac – acetonă; PO – propenoxid; MEC – metiletilcetonă; B – benzen; T – toluen.
b) Calculate din $(P_{11}/P_{21})/(P_{22}/P_{12}) = a_{11}/a_{22}$ în ipoteza $P_{12} = P_{21}$.
c) Calculată cu relaţia: $A_2 = 1 + 0{,}02\ \Delta t_0$.
d) Calculată cu relaţia: $\alpha_{12} = 0{,}87 + 0{,}53\ \Delta t_0$.

Tabela 8

REZULTATELE CORELĂRII DATELOR EXPERIMENTALE PRIN METODA TERMODINAMICĂ. VALORI ŞI ABATERI MEDII

Componente		α_{12}^0	ε_{α^0}	γ_1	ε_{γ_1}	γ_2	ε_{γ_2}	$\gamma_{1,c}$	$\varepsilon_{\gamma_{1,c}}$	$\gamma_{2,c}$	$\varepsilon_{\gamma_{2,c}}$
1	2										
PO	AP	1,611	0,023	1,003	0'004	1,006	0,010	1,002	0,001	1,011	0,011
PO	Ac	2,152	0,055	0,988	0,007	1,050	0,025	0,993	0,004	0,046	0,025
AP	Ac	1,330	0,004	0,987	0,009	1,007	0,007	0,991	0,003	1,006	0,005

rezultate din a_{11}/a_{22}). Se constată că cele mai slabe forțe intermoleculare apar la propenoxid, în care atomul de oxigen este de tip eteric (oxiranic), iar cele mai puternice apar la acetonă. Această constatare poate fi explicată prin valorile momentelor dipolare electrice care pentru cele trei componente se înscriu în ordinea $\mu_{Ac} > \mu_{AP} > \mu_{P0}$ [25]. Refracțiile specifice și deci moleculare, calculate pentru 25° (cu valorile din tabela 1), variază în aceeași ordine. În plus, deplasarea $>C=\overset{|}{\underset{|}{\vec{O}}}: \longleftrightarrow >\overset{+}{C}-\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{O}}:^-$ este mai pronunțată la acetonă decît la aldehida propionică, fapt ce rezultă din spectrele în infraroșu, în care absorbția grupei carbonil se deplasează spre frecvențe mai mici (de la 1 730 cm^{-1} pentru aldehidă propionică la 1 720 cm^{-1} pentru acetonă [26]), o dată cu intensificarea efectului inductiv al grupelor alchil. Pe această bază, care explică și faptul că succesiunea punctelor de fierbere normale ale celor trei componente este aceeași ca la momentele de dipol, rezultă că stabilitatea speciilor bimoleculare din stratul-limită lichid, care sînt formate numai din molecule de acetonă, trebuie să fie mai mare decît a tuturor celorlalte specii bimoleculare posibile cu cele trei componente. Deoarece $P_{12} = P_{21} = (P_{11} \cdot P_{22})^{1/2}$, se poate trage și concluzia că forțele care acționează între componentele complecșilor bimoleculari sînt de aceeași natură, dar de intensități diferite și că ele se mediază după aceeași regulă. Este deci normal ca din constantele a două din cele trei sisteme binare să poată fi calculate, cu o bună aproximație, constantele celui de-al treilea sistem.

Pentru a adînci posibilitățile de corelare s-au încercat relații liniare pentru calculul constantelor α_{12} și A_2 din ecuațiile (2) și respectiv(3') cu ajutorul diferenței Δt_0. S-a arătat anterior [24] că o serie de sisteme binare izobare admit proporționalitatea $(A_2 - 1) = 0{,}02\ \Delta t_0$. Calculînd constanta A_2 cu această relație se obțin valori relativ apropiate de cele care au fost determinate din date experimentale (tabela 7). Concordanța valorilor α_{12} calculate din relația $\alpha_{12} = 0{,}87 + 0{,}53\ \Delta t_0$, definită prin perechile de valori ale sistemelor aldehidă propionică—acetonă și propenoxid-acetonă, cu valorile $\bar{\alpha}_{12}$ experimentale este surprinzător de bună. În tabela 7 au mai fost considerate sistemele acetonă—metiletilcetonă [12] și benzen—toluen [27], pentru care pot fi folosite aceleași corelări generale. Pentru valori Δt_0 mici, dependența α_{12} (Δt_0) încetează de a mai fi liniară, deoarece cînd $\Delta t_0 \to 0$, $\alpha_{12} \to 1$.

Metodele algebrice pot fi deci aplicate la cele trei sisteme cu o precizie satisfăcătoare, chiar dacă întreg calculul de corelare se bazează exclusiv pe valorile Δt_0. În plus, cum produsul volatilităților relative $\bar{\alpha}_{12}$ și suma diferențelor $(A_2 - 1)$ pentru sistemele aldehidă propionică—acetonă și propenoxid—aldehidă propionică au valori foarte apropiate de $\bar{\alpha}_{12}$ și, respectiv, de $(A_2 - 1)$ pentru sistemul propenoxid—acetonă, era de așteptat ca în sistemul ternar format cu cele trei componente corelarea compozițiilor celor două faze și a temperaturii de fierbere cu compoziția fazei lichide să poată fi efectuată exclusiv prin ecuații de tip (2) și (3) precizate cu constantele determinate numai la două din cele trei sisteme binare [11].

Metoda coeficienților de activitate, aplicată la datele primare și la datele calculate prin metodele algebrice discutate, duce la concluzia că cele trei sisteme pot fi considerate ideale. Rezultatele obținute sînt redate în tabela 8. Se constată că mediile volatilităților relative α_{12}^0, calculate din presiunile de vapori ale componentelor pure, au valori ceva mai mari decît constantele $a_{11} = \bar{\alpha}_{12}$ determinate din date de compoziție. Valorile medii ale coeficienților de activitate provenite din date directe și din date calculate cu ecuațiile algebrice sînt practic egale cu unitatea. Apropierea de unitate este mai pronunțată la valorile calculate. De asemenea, dispersia valorilor γ obținute din compoziții calculate cu ecuații algebrice este mai puțin pronunțată decît la valorile obținute din date experimentale directe. Urmează că ecuațiile algebrice de corelare amortizează, în general, abaterile de la valorile medii și apropie aceste valori de unitate. După cum era de așteptat, produsul valorilor $\bar{\alpha}_{12}^0$ pentru sistemele propenoxid — aldehidă propionică și aldehidă propionică — acetonă este practic egal cu valoarea $\bar{\alpha}_{12}^0$ pentru sistemul propenoxid—acetonă.

Notații

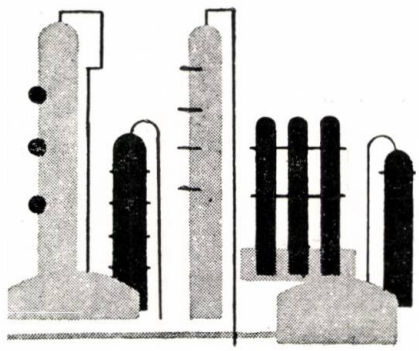
A_j, B — constante în ecuațiile (3) și (3');
a, b, c — constante în ecuațiile de presiuni de vapori (tabela 1);
J, L — componente în faza lichidă;
$K_{j\,l}$ — constante de echilibru pentru interacțiunile de la interfața lichid—vapori;
$k_{j\,l}$ — constante ale vitezelor de tranziție;
k_j^*, k_l^j — constante de proporționalitate;
n_D^t — indice de refracție la temperatura t;
P_0 — presiunea totală în sistem;
P_j — presiuni de vapori ale componentei j;
$P_{j\,l}$ — probabilități ale interacțiunilor moleculare $J - L$ urmate de tranziția moleculei L în faza vapori (l);
t — temperatură de echilibru;
V_v — debit volumetric de vapori condensați;
X — raport molar al componentei ușoare în faza lichidă;
x — fracție molară a componentei ușoare în faza lichidă;
Y — raport molar al componentei ușoare în faza vapori;
y — fracție molară a componentei ușoare în faza vapori;
α_{12} — volatilitatea relativă a componentei 1 în raport cu componenta 2;
α_{12}^0 — volatilitatea relativă ideală (P_1/P_2);
γ_j — coeficient de activitate al componentei j;
Δ — diferențe;
ε — abateri ale valorilor calculate față de cele experimentale;
θ_j — raport al diferențelor de temperatură $(\Delta t_j/\Delta t_l)$;
μ — moment electric.

Indici

1, 2, j, l — componente;
a — valori analitice (determinate cromatografic);
c — valori calculate;
o — mărimi independente de compoziția sistemului;
s — supraîncălzire;
v — faza vapori;
i — (indice superior) interfață.

Bibliografie

1. Aldsworth, S. D. În: Chem. Proc. Eng., **44,** 1963, p. 528.
2. Fair, I. R. În: Ind. Eng. Chem., **56,** nr. 10, 1964, p. 61.
3. Lu, B.C.Y. şi Graydon, W. F. În: Ind. Eng. Chem., **49,** 1957, p. 1 058.
4. Gilmont, R., Zudkevidch, D. şi Othmer, D. F. În: Ind. Eng. Chem., **53,** 1961, p. 223.
5. Hildebrand, J. H. şi Scott, R. L. Regular Solutions, Prentice-Hall Englewood Cliffs, N.J., 1962, p. 1 465.
6. Anderson, R., Cambio, R. şi Prausnitz, J. M. În: Am. Inst. Chem., Eng., J., **8,** 1962, p. 66.
7. Kyle, B. G. şi Leng, D. E. În: Ind. Eng. Chem., **57,** nr. 2, 1965, p. 43.
8. * * * Brevet S.U.A. 2503050, apr. 1950.
9. Bigeon, J. În: Ind. Chim., **40,** 1953, p. 221.
10. * * * Brevet S.U.A. 2660609, noiemb. 1953.
11. Danciu, E. Teză de doctorat, „Inst. politehnic Gh. Gheorghiu-Dej", Bucureşti, 1967.
12. Danciu, E. În: St. cerc. chim., **16,** 1968, p. 957.
13. * * * Uhlmans Encyklopädie der Technischen Chemie, Ed. **III,** Bd. 14, Urban, München, 1963, p. 395.
14. Joffe, V. B. Refractometrie pentru chimişti. Editura tehnică, Bucureşti 1958, p. 185–186.
15. Kirk, R. E. şi Othmer, D. F. Encyclopedie of chemical technology, Intersc. Encycl. Inc., New York, **5,** 1950, p. 922.
16. Swietoslawski W. Ebuliometrie. În: Lucrări practice de chimie-fizică. Bucureşti, Editura tehnică, 1958.
17. Jordan, T. E. Vapor pressures of organic compounds, Intersc. publ. New York, 1954.
18. Smith, T. E. şi Bonner, R. F. În: Ind. Eng. Chem., **43,** 1951, p. 169.
19. Perry J. H. (ed), Chemical Engineers' Handook, Ed. IV, Mc Grow Hill, New York, 3–39, 3–55, 1963.
20. Dreisbach, R. R. şi Martin, R. A. În: Ind. Eng. Chem., **41,** 1949, p. 2 875.
21. Othmer, D. F., Silvis, S. I. şi Spiel, A. În: Ind. Eng. Chem., **44,** 1952, p. 1 864.
22. Hála, F., Pick, I., Fied, V. şi Vilim, O. Vapor-liquid equilibrium, Pergamon Press, London, 1958, p. 47.
23. Danciu, E. În: St. cerc. chim. **16,** 1968, p. 489.
24. Danciu, E. În: St. cerc. chim., **16,** 1968, p. 585.
25. Nenițescu, C. D. şi Ioan, V. Manualul inginerului chimist, **I,** Bucureşti, Editura tehnică, 1951, p. 83, 86.
26. Nakanishi, K. Infrared Absorption Spectroscopy-Practical, Halden-Day Inc., San Francisco, 1962.
27. Kirschbaum, E. Destiller- und Rektifizier-technik, Ed. **III,** Springer Verlag, Berlin, 1960.



ŞTIRI DIN ÎNTREPRINDERI

Noi capacităţi de producţie la Făgăraş

La Combinatul Chimic—Făgăraş au început să funcţioneze noi capacităţi de producţie. Este vorba despre noile retorte de topire alcalină, care aduc o sporire a producţiei de fenol.

Tot la acest combinat au intrat în producţie noi autoclave moderne care vor contribui la creşterea producţiei în secţia de răşini sintetice cu circa 30 la sută.

Instalaţie de captare şi valorificare a gazelor de bioxid de sulf

Prezenţa bioxidului de sulf în instalaţiile chimice duce la reducerea randamentului de fabricaţie, cît şi la creşterea gradului de coroziune. Pe de altă parte, în afara instalaţiilor, bioxidul de sulf face impure spaţiile uzinale şi preuzinale, depăşind concentraţiile admise de normele de protecţia muncii.

Preocupat de eliminarea acestor neajunsuri, un colectiv de cercetători de la IPRAN — Institutul de proiectări pentru industria chimică anorganică şi a îngrăşămintelor — în colaborare cu un colectiv de la ICECHIM, a realizat o instalaţie de captare şi valorificare a gazelor de bioxid de sulf dintr-un combinat de îngrăşăminte chimice cu profilul celui de la Turnu-Măgurele. Proiectată şi realizată pentru prima dată în ţară, instalaţia a fost brevetată pînă acum în Belgia şi India. Procedeul aplicat are la bază captarea gazului în soluţii amoniacale.

La o linie de fabricaţie a acidului sulfuric cu o capacitate de 100 000 t/an, prin recuperarea bioxidului de sulf se realizează o producţie anuală suplimentară.

O nouă instalaţie de HCH

La Combinatul chimic—Rîmnicu-Vîlcea a început să funcţioneze instalaţia de hexaclorciclohexan — HCH — din cadrul fabricii de insecticide.

Produsul va fi utilizat ca materie primă la fabricarea insecticidului lindan. Instalaţia s-a încadrat în parametrii funcţionali, iar produsul obţinut este de bună calitate.

La Uzina de aluminiu din Slatina, un nou obiectiv în funcţiune

La Uzina de aluminiu din Slatina au intrat în funcţiune ultimele cuve ale celei de-a patra hale de electroliză. Datorită devansării punerii acestui obiectiv în funcţiune şi eliminării perioadei de probe tehnologice, întreprinderea slătineană va produce în plus, pînă la finele anului, 2 000 t de aluminiu. Comparativ cu unităţile similare aflate în producţie noua hală dispune de o serie de îmbunătăţiri constructive şi tehnologice, care asigură creşterea nivelului producţiei şi reducerea cheltuielilor. Prin încheierea acestei noi etape de dezvoltare a uzinei din Slatina s-au creat condiţii pentru depăşirea în acest an cu 90% a nivelului producţiei înregistrate în primul an al cincinalului.

O nouă etapă de dezvoltare a uzinei chimice din Valea Călugărească

Lucrările de construcţie ce se desfăşoară în cadrul Uzinei Chimice din Valea Călugărească vor contribui la dezvoltarea producţiei prin punerea în funcţiune a unei instalaţii de acid sulfuric şi a unei instalaţii de acid fosforic.

De asemenea, se vor construi: o instalaţie de fabricare a îngrăşămintelor pe bază de fosfor, şi anume superfosfat concentrat şi o instalaţie de florură de aluminiu. Procedeele tehnologice vor fi complet mecanizate şi în parte automatizate.

Sporirea capacităţii de producţie a uzinei de sodă caustică de la Combinatul chimic — Borzeşti

Uzina de sodă caustică de la Combinatul chimic — Borzeşti şi-a sporit capacitatea anuală de producţie. Dezvoltarea uzinei a fost realizată după un proiect executat în întreprindere, fără extinderea spaţiilor de producţie şi creşterea numărului de muncitori, ceea ce va duce la realizarea unor beneficii şi economii însemnate. Paralel cu acesta,au fost luate măsuri pentru creşterea capacităţii de producţie a instalaţiilor de acid clorhidric.

O invenţie valoroasă la Combinatul chimic — Borzeşti

Colectivul de specialişti condus de ing. Aurel Teodoru a stabilit un nou procedeu de preparare a diclordifeniltricloretanului. Prin această tehnologie, caracterizată drept invenţie, punctul de solidificare s-a ridicat la 91°C, iar conţinutul în izomer activ a crescut la 78,6% — caracteristici care fac produsul competitiv pe piaţa externă. Totodată îmbunătăţirea calităţii îi conferă produsului însuşiri superioare faţă de normele internaţionale impuse de Organizaţia Mondială a Sănătăţii.

Modernizarea producţiei de azotat de amoniu

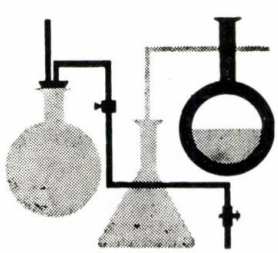
Uzina de fire şi îngrăşăminte chimice — Săvineşti este singura unitate exportatoare de îngrăşăminte din ţară care s-a profilat pe exportul de azotat de amoniu în ambalaj dublu, format din saci de polietilenă şi saci textili.

În vederea îmbunătăţirii în continuare a calităţii azotatului de amoniu în uzină s-au făcut perfecţionări în procesul tehnologic. Astfel, prin introducerea supraconcentrării soluţiei de azotat în ultima treaptă, s-a obţinut o substanţială reducere a umidităţii produsului finit. De asemenea, prin instalarea unui granulator static, conceput şi realizat după o soluţie proprie şi prin introducerea sitării granulelor, s-a fabricat azotat de amoniu total neaglomerat. O atenţie deosebită s-a acordat şi îmbunătăţirii calităţii ambalajelor.

Pentru anul 1970 sînt prevăzute lucrări de investiţii menite să modernizeze în întregime secţia de azotat.

Realizarea insecticidului „PINETOX"

În urma studiilor efectuate, la Uzina chimică din cadrul Grupului de petrochimie — Borzeşti, s-a trecut la fabricarea, în staţie pilot, a insecticidului „PINETOX". Instalaţia industrială, prevăzută să intre în funcţiune în anul 1970, este capabilă să acopere necesarul de „PINETOX" pentru agricultura ţării. La uzină a fost elaborată o nouă formulă de pulbere de prăfuit, care utilizează în locul caolinei de Harghita (de 2 100 lei t) , marnă de Tuta sau Bicaz (de 150—200 lei/t). Aplicarea în producţie a acestui studiu, începînd din anul 1970, va duce la economisirea a cel puţin 3,5 mil lei. Succese s-au obţinut şi în domeniul concentratelor emulsionabile pe bază de „PINETOX": mărirea concentraţiei în substanţă activă de la 50 la 65%, folosirea unui singur solvent în loc de doi şi utilizarea unui emulgator cu 40% mai ieftin decît cel folosit pînă în prezent.



Gh. Ianculescu, A. Oniţă, I. Moga şi E.Tibrea

IDENTIFICAREA PRIN METODE STATISTICE A PROCESELOR CHIMICE, CU APLICAŢIE LA UN REACTOR CHIMIC

În condiţiile în care problemele automatizării proceselor chimice devin din ce în ce mai complexe, pentru elaborarea schemelor de automatizare optime, cît şi pentru ajustarea ulterioară pe instalaţia automatizată a parametrilor regulatoarelor convenţionale respective, cunoaşterea modelului dinamic al instalaţiei respective, adică a modului în care mărimile caracteristice ale procesului respectiv variază în timp atunci cînd se aplică anumite comenzi, devine o problemă esenţială.

Determinarea acestor caracteristici prin metode analitice este aplicabilă numai la procese foarte simple, în cazul unor procese reale asemenea metode fiind total lipsite de perspectivele unor utilizări practice.

În asemenea cazuri s-au elaborat o serie de metode experimentale, a căror aplicare este relativ accesibilă inginerilor care exploatează o instalaţie automatizată, rezultatele acestor determinări putînd fi valorificate apoi în scopurile menţionate.

În cazul în care procesul este caracterizat printr-o singură mărime de intrare controlabilă, care constituie în acelaşi timp o mărime de execuţie, iar celelalte mărimi de intrare existente au amplitudini cu variaţie redusă, modelul dinamic al procesului se determină prin metoda *răspunsului indicial*, efectele perturbatoare ale celorlalte mărimi de intrare compensîndu-se prin considerarea unui răspuns indicial mediu al unor determinări experimentale repetate.

Dacă asupra procesului acţionează simultan mai multe mărimi de intrare comparabile ca amplitudine, metoda răspunsului indicial nu mai este aplicabilă, dat fiind faptul că nu se poate separa influenţa unei anumite mărimi de intrare asupra mărimii de ieşire de influenţa celorlalte mărimi de intrare.

În acest caz, determinarea modelului matematic al procesului trebuie să se facă ţinînd seama de variaţiile simultane ale tuturor mărimilor de intrare, ceea ce este posibil numai cu ajutorul metodelor statistice.

În al doilea rînd, metodele statistice sînt indicate în cazul introducerii unui calculator de proces, care serveşte la efectuarea tuturor calculelor legate de stabilirea modelului matematic, asigurînd în acest scop o înaltă precizie de determinare.

Metodele statistice permit, aşadar, determinarea experimentală directă a modelului matematic al unui proces din industria chimică, considerat ca un bloc („cutie neagră").

Întrucît caracteristicile procesului variază în timp, asemenea determinări trebuie repetate în timp, în scopul stăpînirii exacte a procesului respectiv.

1. Metode de identificare pe baza răspunsului indicial

Se vor prezenta două metode de identificare a proceselor (a funcţiei de transfer) pe baza răspunsului indicial.

La intrarea procesului se aplică o treaptă şi se înregistrează grafic mărimea de ieşire. Curba obţinută reprezintă răspunsul indicial al procesului. Această curbă se aproximează cu una din următoarele două metode:

1.1. *Metoda Strejc* (fig. 1)

Prin metoda Strejc, funcţia de transfer a procesului este aproximată cu o funcţie de transfer de forma:

$$F(s) = \frac{1}{(1 + T_s)^n}$$

Construind tangenta în funcţie de inflexiune al graficului răspunsului indicial, se poate arăta că raportul $\frac{T_u}{T_a}$ este în funcţie numai de n (nu şi de constanta de timp T).

Calculînd valorile raportului $\frac{T_u}{T_a}$ pentru diverse valori ale lui n, se poate alcătui un tabel din care se poate deduce, pentru un răspuns indicial dat, valoarea corespunzătoare a lui n, siguranţele T_u şi T_a fiind citite de pe diagrama răspunsului indicial.

Întrucît raportul $\frac{T_u}{T}$ este în funcţie de n,se poate întocmi un al doilea tabel care dă pentru diverse valori ale lui n valoarea raportului $\frac{T_u}{T}$.

Pentru n determinat mai înainte se citeşte valoarea corespunzătoare a raportului $\frac{T_u}{T}$ şi întrucît T_u este cunoscut, se poate determina constanta de timp T.

1.2. *Metoda Schwartze* (fig. 2)

La fel ca la metoda Stejc, şi la această metodă funcţia de transfer obţinută este de forma:

$$F(s) = \frac{K}{(1 + T_s)^n}$$

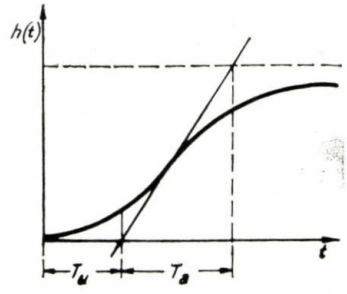


Fig. 1. Aproximarea răspunsului indicial prin metoda STREJC.

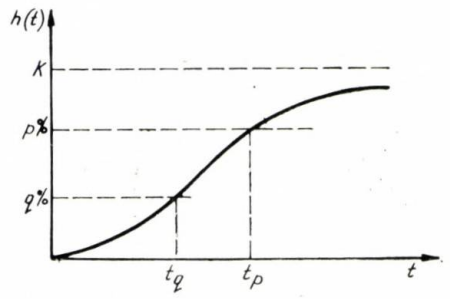


Fig. 2. Aproximarea răspunsului indicial prin metoda Schwartze.

Dacă tp este momentul în care răspunsul indicial are o valoare care reprezintă $p\%$ din valoarea finală, adică:

$$\frac{h(t_p)}{K} = \frac{p}{100},$$

atunci din această ecuație (transcendentă) se pot calcula valorile raportului $\frac{t_p}{T}$ în funcție de n și se tabelează rezultatele.

Se poate demonstra că raportul $\frac{t_p}{t_a}$ depinde numai de n și se poate întocmi un tabel al valorilor raportului $\frac{t_p}{t_q}$ în funcție de n (în mod obișnuit $p = 90\%$, $q = 50\%$).

Pentru a determina funcția de transfer corespunzătoare unui răspuns indicial dat, se procedează în felul următor:

Se citesc de pe graficul răspunsului indicial valorile t_p și t_q, se face raportul lor și din al doilea tabel se citește n corespunzător. Pentru n astfel determinat se citește în primul tabel valoarea $\frac{t_p}{T}$, din care se poate apoi determina T.

Ambele metode au fost prezentate sumar, ele putînd fi folosite în variante îmbunătățite, în special metoda Schwartze cu ajutorul căreia se pot determina funcții de transfer cu două constante de timp.

2. Metode statistice de identificare

Metodele statistice de identificare a proceselor urmăresc determinarea modelului matematic al acestora atît pentru regimul staționar, cît și pentru regimul dinamic, considerînd numai totalitatea mărimilor de intrare și de ieșire ale procesului, fără a se preocupa de relațiile fizice și chimice care există în general între aceste mărimi.

Rezultatele urmărite se obțin pe baza prelucrării unui volum relativ mare de date, folosind în acest scop conceptele teoriei probabilităților și statisticii matematice.

Valabilitatea modelelor matematice astfel obținute nu este absolută, trebuind efectuate anumite teste de valabilitate.

Ipoteza privind staționarea proceselor industriale este verificată numai pentru anumite perioade de timp în decursul funcționării instalației industriale respective, în funcție de particularitățile acesteia, ceea ce determină necesitatea repetării periodice a procesului de identificare, spre a ține seama de modificările survenite și a corecta în acest fel modelul matematic.

Pentru determinarea modelului staționar al proceselor, metoda cea mai utilizată în practică este metoda regresiei multiple.

În scopul obținerii funcțiilor de transfer ale procesului pe canalele de intrare-ieșire, se pot folosi două metode:

1) pe baza prelucrării datelor din exploatarea normală a instalațiilor identificate;

2) pe baza prelucrării datelor în urma perturbării procesului cu semnale aleatorii de un tip adecvat (cum ar fi semnalele pseudo-aleatorii care reprezintă o aproximare a zgomotului alb).

2.1. Pe baza înregistrării variațiilor în timp ale mărimilor de intrare și ieșire ale procesului studiat, urmează ca funcțiile de autocorelație și intercorelație respective să fie determinate în mod aproximativ.

Astfel, în cazul funcției de autocorelație a semnalului de intrare, a cărei expresie este:

$$R_{i,i}(\tau) = \lim \frac{1}{T} \int_0^T i(t)\, i(t+\tau)\, dt$$

se pornește de la expresia aproximativă:

$$R_{i,i}(\tau) \simeq \int_0^T i(t)\, i(t+\tau)\, dt$$

considerată pentru T finit.

Divizînd intervalul $[0, T]$ în N subintervale de lungime egală Δ, luînd $t = \nu\Delta$ și $\tau = \mu\Delta$ ($\nu, \mu = 0, 1, 2, \ldots$) și introducînd relațiile:

$$R_{i,i}(\mu s) = R_{i,i}(\mu)$$
$$i(\nu s) = i_\nu$$
$$i((\nu + \mu)\, s) = i_{\nu+\mu}$$

se obțin următoarele expresii echivalente:

$$R_{i,i}(\mu) = \frac{1}{2N+1} \sum_{-N}^{N} i_\nu i_{\nu+\mu}$$

$$R_{i,i}(\mu) = \frac{1}{N-\mu} \sum_{\nu=1}^{N-\mu} i_\nu i_{\nu+\mu} \qquad (\mu \geqslant 0)$$

În mod similar, pentru funcțiile de intercorelație ieșire-intrare se obține expresia:

$$R_{e,i}(\mu) = \frac{1}{N-\mu} \sum_{\nu=1}^{N-\mu} i_\nu e_{\nu+\mu} \qquad (\mu \geqslant 0)$$

Metodica determinării caracteristicilor dinamice se bazează pe următoarele ipoteze:

— Mărimile de intrare și de ieșire ale procesului sînt semnale aleatoare staționare.

— Se cunosc funcțiile de corelație $R_{i,i}(\mu)$ și $R_{e,i}(\mu)$.

— Nu există alte surse perturbatoare ale procesului (interne sau externe), în afară de mărimea de intrare $i(t)$.

În aceste ipoteze determinarea funcției pondere a procesului $h(t)$ se obține prin rezolvarea ecuației integrale:

$$R_{e,i}(\tau) = \int_0^\infty R_{i,i}(\tau - t)\, h(t)\, dt \qquad (1)$$

în care: $h(t) = 0$ *pt* $t < 0$.

Pentru rezolvarea acestei ecuații se folosesc următoarele metode:

a. Metoda spectrală, bazată pe transformata Fourier.

b. Metode de rezolvare algebrice, care sînt de două tipuri:

— metode exacte, cum ar fi metoda lui Gauss, metoda formelor pătratice, metoda inversării matricelor etc.;

— metode de aproximații succesive, cum ar fi metoda iterației simple și metoda de iterație a lui Gauss-Seidel.

În anexa 1 este descrisă o metodă algebrică exactă.

2.2. Rezolvarea ecuației integrale (I), adică obținerea funcției pondere, rămîne o chestiune în general dificilă, din punctul de vedere al calculelor ce trebuie efectuate.

În cazul în care funcția de autocorelație are o expresie specială, și anume:

$$R_{i,i}(\tau, z) \cong \lambda \delta (\tau - z)$$

se obține:

$$R_{ei}(\tau) \cong \lambda h(\tau) \quad , \quad \tau > 0$$

$$R_{ei}(0) \cong \frac{\lambda}{2} h(0) \quad , \quad \tau = 0$$

În cazul aplicării acestor relații simple pentru determinarea funcției pondere, se caută să se folosească un semnal de probă adecvat.

Cerințele care se impun unui asemenea semnal de probă sînt următoarele:

a. Să perturbe procesul studiat într-o măsură cît mai mică.

b. Să posede o funcție de autocorelație care să poată fi aproximată printr-o funcție „delta".

Un asemenea semnal îl constituie zgomotul alb.

Din motive de ordin practic, acest semnal nefiind adecvat, se folosesc secvențe, binare pseudoaleatorii, ale căror proprietăți statistice aproximează foarte bine pe cele ale zgomotului alb.

În plus, aceste semnale, care sînt în fond semnale deterministe putînd fi controlabile, duc la rezultate mult mai exacte în aplicații.

Pentru scopurile curente legate de proiectarea instalațiilor de automatizare a proceselor industriale,

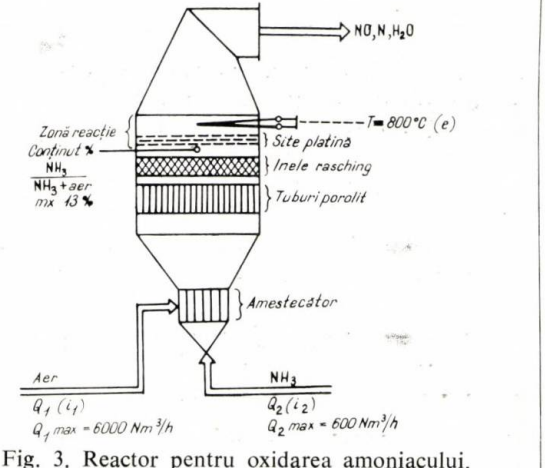


Fig. 3. Reactor pentru oxidarea amoniacului.

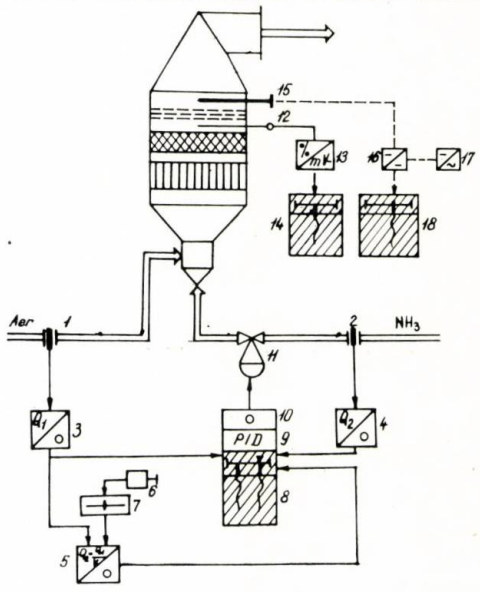


Fig. 4. Schema de principiu a.m.a.:

1, 2 — diafragme; *3, 4* — transmitere de debit; *5* — releu de raport; *6* — panou pentru fixarea raportului de debite; *7* — indicator pentru valoarea raportului de debite; *8* — înregistrator dublu; *9* — regulator pneumatic PID; *10* — panou de comandă și by-pass; *11* — element de execuție; *12* — priză pentru prelevare gaz; *13* — analizor Caldos pentru NH_3 în aer; *14* — înregistrator conținut NH_3; *15* — termocuplu Cr—Al; *16* — compensator pentru sudura rece; *17* — alimentare; *18* — înregistrator.
Obs. Nu s-au reprezentat elementele sistemului de protecție.

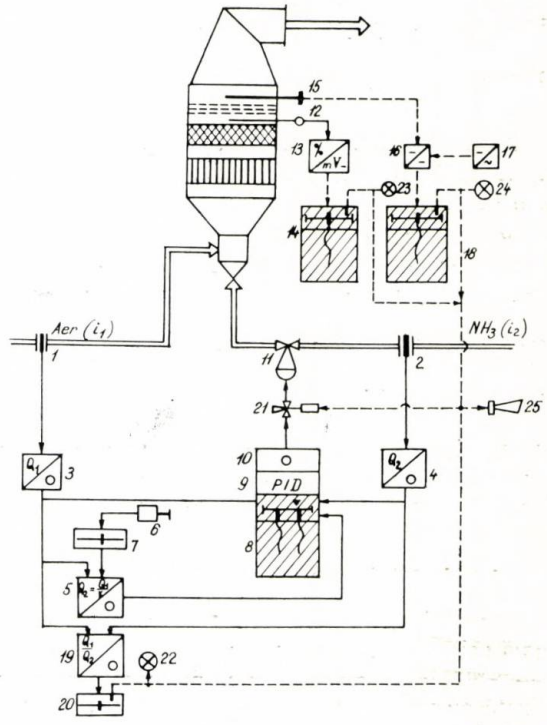


Fig. 5. Schema de principiu a.m.a. inclusiv sistemul de protecție:

19 — releu de raport reglat pentru $\frac{Q_2}{Q_1 + Q_2} = 13\%$; *20* — semnalizator pneumatic; *21* — ventil electromagnetic cu trei căi; *22, 23, 24* — lămpi semnalizoare; *25* — hupă.

la care identificarea acestora se poate face numai prin metode statistice, este desigur foarte important să se poată folosi mijloacele de calcul existente.

Calculele necesare obținerii valorilor funcției pondere după metoda algebrică exactă descrisă în

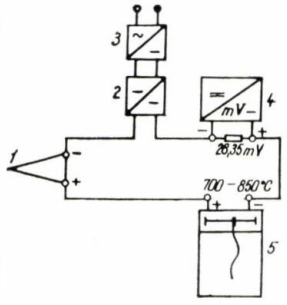


Fig. 6. Măsurarea temperaturii din zona de reacţie utilizînd un sistem cu zero-ul deplasat:

1 — termocuplu cromel-alumel; *2* — compensator pentru sudura rece; *3* — alimentator; *4* — potenţiometru compensator PP-63, clasa de precizie 0,05; *5* — voltampermetru electronic înregistrator VAREG, clasa de precizie 1,0.

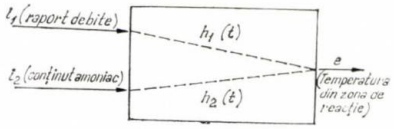


Fig. 7. Schema bloc a procesului.

anexa 1 au fost efectuate cu ajutorul calculatorului electronic de Olivetti-Programma 101, timpul de calcul necesar fiind rezonabil.

Modul de utilizare a calculatorului Olivetti-Programma 101 în acest scop este prezentat în anexa 2.

3. Aplicarea metodei statistice de identificare la un reactor chimic

Metoda descrisă a fost utilizată pentru identificarea unui proces chimic (reactorul pentru oxidarea amoniacului) caracterizat printr-un număr mic de mărimi de proces şi totodată fiind dotat cu aparatură de automatizare convenţională, funcţionînd în condiţii foarte bune.

În figurile 3, 4, 5 sînt prezentate schema principală a reactorului, aparatura de automatizare convenţională asigurînd următoarele:

— reglarea raportului de debite aer/amoniac, realizată cu un sistem pneumatic tip Harman-Braun, asigurînd o clasă de precizie de 1%;

— înregistrarea continuă a conţinutului de amoniac din amestecul de la intrare în reactor cu ajutorul unui analizor de gaze tip Caldos, clasa de precizie 1%;

— înregistrarea continuă a temperaturii în zona de reacţie, cu ajutorul unui termocuplu-milivoltmetru înregistrator, asigurînd o clasă de precizie de 1%.

În scopul identificării s-au înregistrat valorile parametrilor de proces cu aparatele existente, exceptînd înregistrarea de temperatură, care s-a realizat cu un sistem cu zeroul deplasat, asigurînd o scală de la 700 la 850°C.

Vitezele de derulare a benzii la aparatele înregistratoare (fig. 6) au fost următoarele:

— înregistratorul dublu de debite, 60 mm/h;

— analizorul de amoniac, 40 mm/h;

— înregistratorul de temperatură, 60 mm/h şi 600 mm/H

(viteza mare la ridicarea răspunsului indicial).

Schema-bloc a procesului se indică în figura 7. După cum rezultă din această figură, procesul este caracterizat prin două măsuri de intrare (i_1, i_2) şi o singură mărime de ieşire (e).

Răspunsul indicial s-a ridicat pe canalul i_1—e, prin aplicarea unor perturbaţii treaptă de debit de amoniac, reprezentînd $\pm 5\%$ faţă de valoarea de regim.

Aproximarea acestui răspuns prin metoda Strejc a dus la următoarea funcţie de transfer:

$$F_1(s) = \frac{K}{(1 + Ts)^2},$$

în care $T = 1$ mm.

Identificarea prin metode statistice a procesului s-a bazat pe înregistrarea datelor din exploatarea normală a instalaţiei.

Pe baza informaţiilor preliminare asupra procesului, furnizate de răspunsul indicial, pentru prelucrarea datelor s-au ales următoarele valori:

— intervalul de eşantionare în timp: $t = 2$ min;

— intervalul de observaţie: $T = 120$ min.

Pentru studiul procesului, s-au ales două perioade distincte de funcţionare, pe baza cărora să se facă prelucrarea datelor:

— funcţionarea în 22.XI.1968 de la ora 0 la ora 2,00;

— funcţionarea în 26.XI.1968 de la ora 10 la ora 12.

Valorile parametrilor de proces au fost citite pe baza acestor înregistrări, calculîndu-se valorile funcţiilor de corelaţie pe baza metodologiei prezentate în anexa 1.

Utilizînd apoi metoda algebrică exactă, s-au determinat funcţiile pondere pe canalele $i_1 - e$ şi $i_2 - e$, pentru cele două perioade studiate.

Calculele numerice au fost efectuate cu ajutorul calculatorului numeric de birou Olivetti-Programma 101. În scopul obţinerii unor răspunsuri tip Strejc, în cazul canalului $i_1 - e$ funcţia pondere astfel determinată a fost integrată grafic o singură dată, iar în cazul canalului $i_2 - e$ integrarea grafică s-a efectuat de două ori.

Rezultatele astfel obţinute se prezintă în figurile 8, 9, 10, 11.

Aproximările de tip Strejc ale acestor răspunsuri duc la următoarele expresii pentru funcţiile de transfer:

Pe baza înregistrărilor din 22.XI.1968:

$$F_1(s) = \frac{K_1}{(1 + T_1)^{n_1}} \quad (n_1 = 5{,}5 \text{ şi } T_1 = 0{,}35 \text{ min});$$

$$F_2(s) = \frac{K_2}{(1 + T_2)^{n_2}} \quad (n_2 = 5{,}2 \text{ şi } T_2 = 0{,}25 \text{ min});$$

Pe baza înregistrărilor din 26.XI.1968:

$$F_1(s) = \frac{K_1}{(1 + T_{10})^{n_1}} \quad (n_1 - 5{,}5 \cdot T_1 = 0{,}55 \text{ min});$$

$$F_2(s) = \frac{K_2}{(1 + T_2)^{n_2}} \quad (n_2 = 2{,}75 \quad T_2 = 0{,}95 \text{ min}).$$

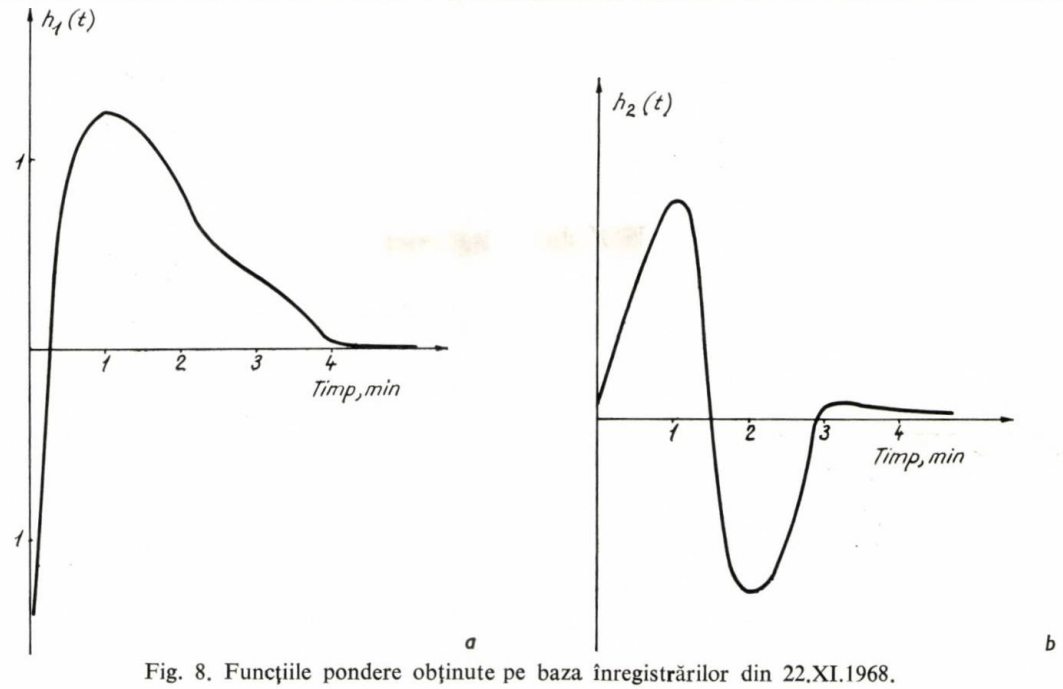


Fig. 8. Funcţiile pondere obţinute pe baza înregistrărilor din 22.XI.1968.

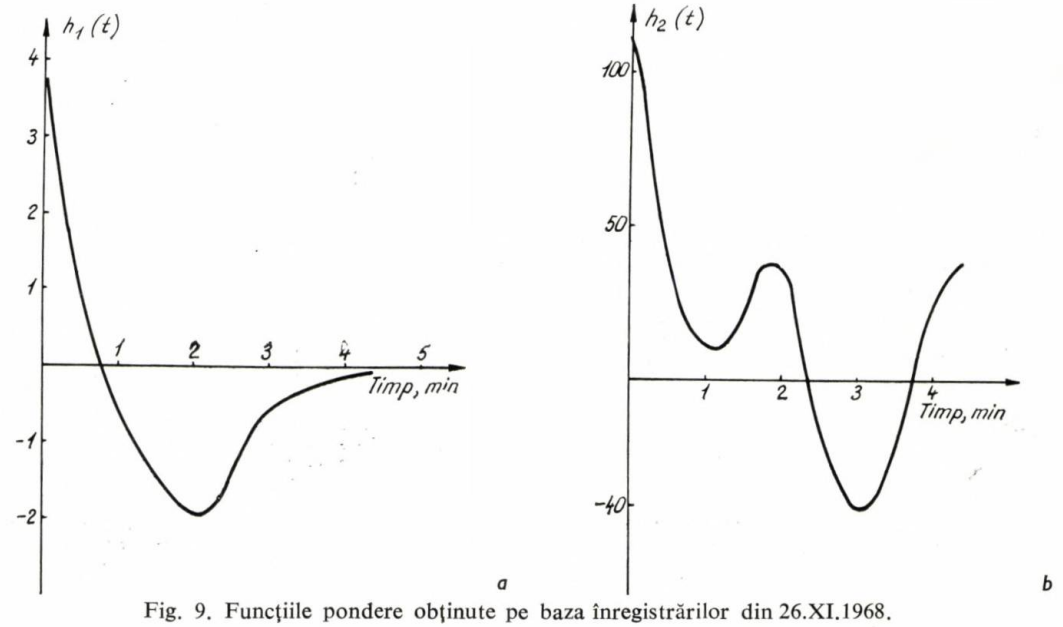


Fig. 9. Funcţiile pondere obţinute pe baza înregistrărilor din 26.XI.1968.

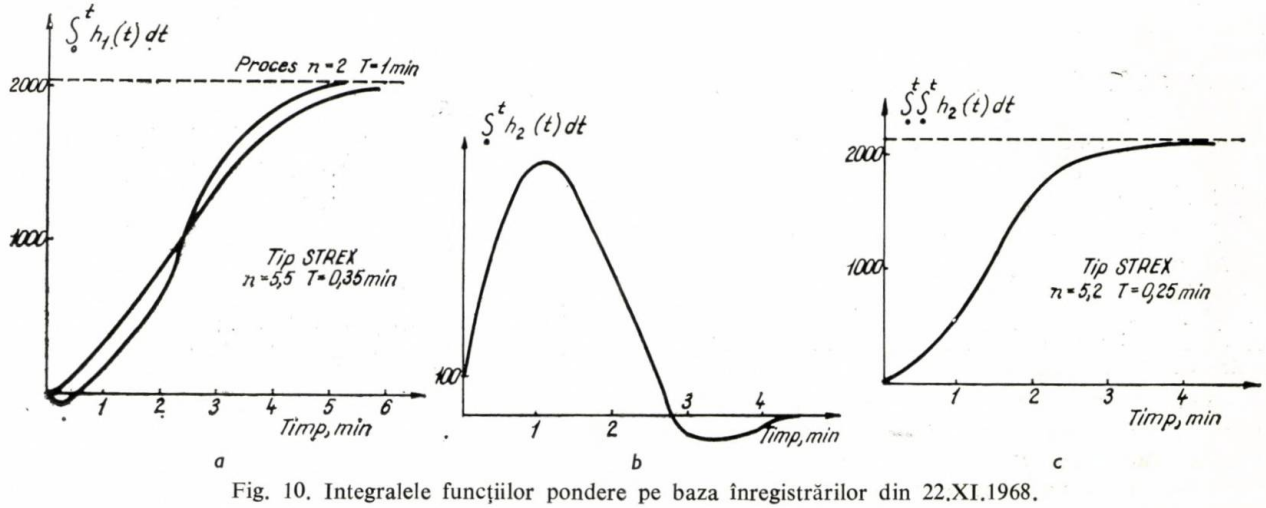


Fig. 10. Integralele funcţiilor pondere pe baza înregistrărilor din 22.XI.1968.

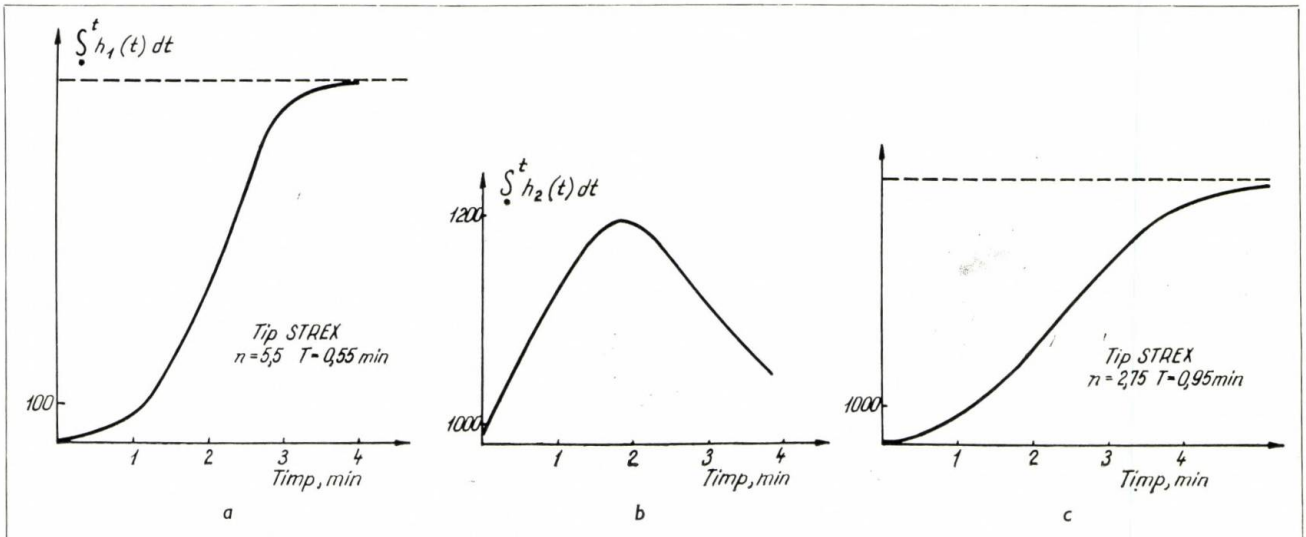


Fig. 11. Integralele funcţiilor pondere pe baza înregistrărilor din 26.XI.1968.

Se consideră destul de bună concordanţa cu datele obţinute prin metoda răspunsului indicial, în limitele a circa 10—12%, verificîndu-se totodată prezenţa unui „zero" de ordinul întîi în expresiile funcţiilor de transfer $F_2(s)$, ceea ce coincide cu interpretarea fizică a fenomenelor (compoziţia gazului reprezintă un rezultat al integrării în timp a debitelor gazelor de la intrarea în reactor).

Concluzii

Procedeele de identificare prin metode statistice trebuie folosite în cazul proceselor industriale complexe, caracterizate prin mai multe mărimi, care variază simultan şi la care utilizarea metodelor de identificare prin semnale deterministe nu duc la rezultate satisfăcătoare. Totodată, asemenea metode stau la baza strategiei de lucru a calculatoarelor electronice de proces pentru obţinerea modelului matematic al instalaţiei tehnologice conduse în acest mod.

În cazul aplicării metodelor statistice de identificare a proceselor, se consideră necesar ca într-o primă etapă să se folosească următoarele procedee:

— pe baza analizei datelor culese din exploatare normală;

— prin determinarea cu ajutorul unui corelator a funcţiilor de corelaţie între mărimile de intrare şi mărimea de ieşire, în cazul perturbării procesului cu un semnal binar pseudoaleator.

Alegerea uneia sau alteia din aceste metode într-un caz concret va trebui să se facă pe baza unei analize preliminare a procesului respectiv, ţinînd seama de aparatura existentă, precum şi de nivelul şi frecvenţa perturbaţiilor care influenţează procesul în mod normal.

ANEXA 1

Descrierea metodei algebrice exacte

Se va descrie o metodă algebrică exactă.

Ecuaţia integrală (I) se transcrie sub forma:

$$R_{ei}(\tau) = \sum_{n=0}^{N} h_n R_{ii}(\tau - nT)\,T \qquad (1)$$

Considerînd valorile discrete ale funcţiilor care intervin în relaţia (I), în care $\tau = T, 2T, \ldots NT$, iar la $h_n = h(nT)$.

Sistemul (1) poate fi transcris sub următoarea formă matricială:

$$AH = F \qquad (2)$$

în care A este o matrice pătratică de tipul:

$$A = \begin{Vmatrix} R_{ii}(0) & R_{ii}(T) & \ldots & R_{ii}((N-1)\,T) \\ R_{ii}(T) & R_{ii}(0) & \ldots & R_{ii}((N-2)\,T) \\ \vdots & & & \\ R_{ii}((N-1)T) & R_{ii}((N-2)T) & \ldots & R_{ii}(0) \end{Vmatrix} \qquad (3)$$

iar H şi F sînt vectori coloană de tipul:

$$H = \begin{Vmatrix} h_1 \\ h_2 \\ \vdots \\ h_n \end{Vmatrix} \qquad F = \begin{Vmatrix} f_1 \\ f_2 \\ \vdots \\ f_n \end{Vmatrix} \qquad (4)$$

în care: $f_i = \dfrac{R_{ei}(iT)}{T}$.

Problema determinării funcţiei pondere constă în rezolvarea sistemului algebric (1), în raport cu $h_1, h_2 \ldots h_N$, considerate ca N necunoscute.

Dintre metodele algebrice exacte, metoda formelor pătratice este cea mai utilizată.

Această metodă se bazează pe proprietatea de simetrie a matricii A, ceea ce permite descompunerea sa într-un produs de două matrici triunghiulare:

$$A = S_T S \qquad (5)$$

în care:

$$S = \begin{Vmatrix} s_{11} & s_{12} & \ldots & s_{1n} \\ 0 & s_{22} & \ldots & s_{2n} \\ \vdots & & & \\ 0 & 0 & \ldots & s_{nn} \end{Vmatrix} \qquad (6)$$

iar S_T este transpusa lui S.

Rezultă relaţiile:

$$a_{ej} = s_{1i}s_{1j} + s_{2i}s_{2j} + \ldots + s_{ii}s_{ij} \qquad (7)$$

$$a_{ii} = s_{1i}^2 + s_{2i}^2 + \ldots + s_{ii}^2 \qquad (8)$$

de unde:

$$s_{11} = \sqrt{a_{11}} \qquad (9)$$

$$s_{1j} = \frac{a_{1j}}{s_{11}} \qquad (10)$$

$$s_{ii} = \sqrt{a_{ii} - \sum_{l=1}^{i-1} s_{ei}^2} \qquad i > 1 \quad (11)$$

$$s_{ij} = \frac{a_{ij} - \sum_{e=1}^{i-1} s_{ei}\, s_{ej}}{s_{ii}} \qquad i < j \quad (12)$$

$$s_{ij} = 0 \qquad i > j \quad (13)$$

unde a_{ij} sînt elementele lui A.

O dată determinată matricea S, sistemul matricial (2) devine:

$$S_T\, S_H = F \quad (14)$$

echivalent cu următoarele două subsisteme:

$$SH = X \quad (15)$$

şi:

$$S_T X = F \quad (16)$$

Rezultă:

$$X = \begin{Vmatrix} x_1 \\ x_2 \\ \vdots \\ x_n \end{Vmatrix} \quad (17)$$

în care:

$$x_1 = \frac{f_1}{s_n}$$

$$x_i = \frac{f_i - \sum_{e=1}^{i-1} s_{ei}\, x_e}{s_i i} \qquad i > 1 \quad (18)$$

Folosind aceste valori, pentru elementele matricei H se obţin soluţiile:

$$h_n = \frac{x_n}{s_n\, n} \quad (19)$$

$$h_i = \frac{x_i - \sum_{e=i+1}^{n} s_{1e}\, l_e}{s_i i} \qquad i < n \quad (20)$$

ANEXA 2

Utilizarea calculatorului electronic de birou Olivetti — Programma — 101

Calculul funcţiilor de corelaţie s-a efectuat conform cu schema de calcul din figura 12.

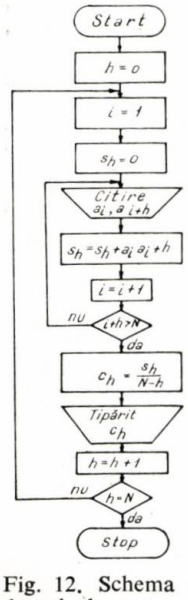


Fig. 12. Schema de calcul pentru funcţiile de corelaţie.

Pentru calculul funcţiei:

$$R_a(0) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^{N} a_i^e$$

programul pentru calculatorul Olivetti-Programma 101 (O.P.101) este următorul:

AV
S
↓
X
B +
B ↕
V
AW
B ↓
C:
A ◇
S

Înainte de declanşarea programului se introduce N în registrul B, iar după declanşarea programului se introduc pe rînd datele a_i.

Pentru calculul funcţiei:

$$R_{ab}(\mu) = \frac{1}{N - \mu} \sum_{i=1}^{N-\mu} a_i\, b_{i+\mu}$$

programul este următorul:

AV
S
↓
S
X
B +
B ↓
V
AW
B ↓
C:
A ◇
S
W

Înainte de declanşarea programului se introduce în registrul B valoarea $N - \mu$, iar după declanşarea programului se introduc pe rînd datele a_i, $b_{i+\mu}$.

Aceste calcule au fost efectuate pentru diverse valori ale lui μ (μ = 0, 1, 2, 3, 4, 10, 20, 30, 40).

După obţinerea funcţiilor de corelaţie, s-a calculat funcţia pondere folosind metoda din anexa 1.

Calculele formulelor (9)—(12) au fost efectuate cu calculatorul O.P. — 101.

De exemplu, pentru calculul formulei (12), în cazul $i = 3$, schema de calcul este prezentată în figura 13, iar programul este:

AV
A/V
S
↓
S
X
B +
B ↕
C ↓
D —
/ V
S
↓
B —
S
:
A ◇
V

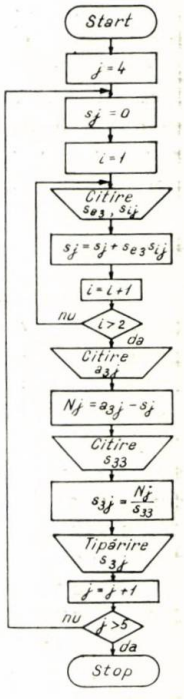


Fig. 13. Schema de calcul pentru coeficientului s_{ij}.

Înainte de declanşarea programului se introduc constantele 1 în D şi 2 în C, iar registrul B este anulat.

Bibliografie

1. Solodovnikov, V. V. şi Uskov, A. S. Statisticeskii analiz obiektov regulirovania, Moscova, 1960.
2. Liapatov, L. N. Opredelennîe dinamiceskih harakteristik promîşlennîh obiektov statisticeskimi metodami în kompleksnaia avtomatizaţia himiceskih proizvodstv, Moscova, 1963.
3. Bendat, I., Piersol, A. Measure and analysis of random data, I. W. 1966.
4. Briggs, P. A. H., Godfrey, K. R. Pseudorandom signals for the dynamic analysis of multivariable systems. Proc. IEE, 1966, p. 113.
5. Loeb, L. Identification expérimentale des processus industriels, Dunod, 1967.
6. Korn, G. A. Random — process, simulation and measurements, Mc Graw-Hill, 1966.

C. Manoliu, T. Bălaşa şi Elisabeta Bulac

DETERMINAREA PRIN SPECTROSCOPIE DE EMISIE A METALELOR DEPUSE PE SILICATUL DE ALUMINIU FOLOSIT LA CRACAREA CATALITICĂ

În procesele de prelucrare a produselor petroliere, un rol important îl are cracarea catalitică. În acest scop, drept catalizator se foloseşte silicatul de aluminiu [1]. Printre factorii care contribuie în timp la inactivarea acestui catalizator se află şi microdepunerile unor elemente care provin din produsul petrolier supus operaţiei de cracare catalitică.

În această lucrare s-a urmărit identificarea elementelor depuse pe un catalizator de silicat de aluminiu, dozarea lor pe cale spectrografică, precum şi folosirea ca standard intern a oxidului de germaniu.

Silicatul de aluminiu supus analizei a provenit de la o instalaţie de cracare catalitică şi a fost analizat atît sub forma s-a iniţială cît şi după regenerare.

Analiza chimică a catalizatorului iniţial (nefolosit) a prezentat următoarea compoziţie:

SiO_2	59,01%
Al_2O_3	21,54%
CaO	1,13%
Na_2O	0,18%
P.C.	18,14%

Analiza spectrală de emisie a acestui catalizator a arătat prezenţa, în afara liniilor de siliciu, aluminiu, calciu şi sodiu, a liniilor de magneziu şi fier.

În schimb, analiza spectrală de emisie a mai multor probe de catalizator regenerat a arătat prezenţa liniilor de vanadiu, cupru, nichel şi plumb, de asemenea o acentuare a intensităţii liniilor de fier şi magneziu.

Astfel se pune problema dozării a şase microelemente din silicatul de aluminiu, şi anume: vanadiu, cupru, nichel, plumb, magneziu şi fier, concentraţiile primelor cinci elemente fiind în jurul valorilor de $1 \cdot 10^{-3}$— $1 \cdot 10^{-2}$ g%, iar concentraţia fierului putînd atinge valori pînă la $2 \cdot 10^{-1}$ g%.

Cantitatea foarte mică a elementelor care trebuie dozate poate fi determinată prin analiză spectrală, care are avantajul că permite dozarea simultană a celor şase elemente fără o prealabilă prelucrare chimică a catalizatorului de silicat de aluminiu. De asemenea este bine cunoscut faptul că silicaţii, în general, pot fi foarte bine studiaţi prin această metodă de analiză [2], datorită faptului că produc o ardere constantă şi stabilă a arcului electric folosit pentru excitarea probei. Analiza probelor de silicaţi se efectuează prin simpla amestecare a acestora cu grafit spectral pur în care se introduce ca standard intern oxid de nichel, după Morand şi Kehl [2] sau oxidul de cupru, după Vainstein [2]. Ahrens [3] foloseşte ca standard intern carbonat de stronţiu sau oxid de beriliu.

Apare evident faptul că folosirea oxidului de nichel sau a oxidului de cupru ca standard intern la analiza catalizatorului studiat aici nu este posibilă, atît cuprul cît şi nichelul fiind elemente care urmează să fie dozate. Folosirea oxidului de beriliu este de obicei evitată, datorită toxicităţii foarte mari a vaporilor rezultaţi din arderea probelor în arcul electric, iar carbonatul de stronţiu prezintă linii analitice numai în regiunea vizibilă a spectrului optic [4].

Aceste considerente au făcut să se pună problema căutării unui alt element drept standard intern.

Germaniul este folosit destul de tîrziu în analiza spectrală, Oftedahl [5] citează folosirea liniei Ge de la 3 039,06 Å, iar Cox şi colaboratorii săi [6] folosesc perechea de linii de la 2 754,59 Å pentru Ge şi 2 756,45 Å pentru Zn la analiza blendelor. Un interes deosebit îl prezintă lucrările lui Marinkovič [7], care elaborează o aşa-zisă „analiză semicantitativă universală" folosind un amestec fondant, format din 50% carbonat de litiu, 49,8% grafit şi 0,2% oxid de germaniu ca standard intern, utilizînd liniile de la 2 691,3 şi 3 266,95 Å ale germaniului. Cele arătate au stat la baza folosirii germaniului ca standard intern la dozarea urmelor de metale conţinute în silicatul de aluminiu, deci pentru o analiză cantitativă, condiţiile de lucru stabilindu-se pe cale experimentală.

Aparatura folosită

Spectrograf de emisie cu optică de cuarţ pentru ultraviolet, Q 24 Carl Zeiss Jena.
Generator de arc A.B.R.-1 Carl Zeiss Jena.
Fotometru rapid model G. III Carl Zeiss Jena sau microfotometru înregistrator Lierepho Carl Zeiss Jena.

Condiţiile de lucru

Arc de curent alternativ 220 V.
Intensitatea curentului 6 A.
Distanţa între electrozi 3 mm.
Deschiderea diafragmei intermediare 5 mm.
Deschiderea (lăţimea) fantei 0,004 mm.
Înregistrarea se face cu atenuatorul în trei trepte, avînd T = 10%, 50% şi 100%.
Deschiderea camerei fotografice fiind de 1/30.
Timpul de expunere 60 s (fără preardere).
Electrozi de cărbune folosiţi: T_1 VEB Elektrokhole.

Lichtenberg R.D.G., cel superior cu vîrf forma 102, iar cel inferior cu crater, forma 108.
Înregistrarea fotografică a fost făcută cu plăci spectrale Agfa-Gevaert 34-B-50.
Prelucrarea plăcilor după expunere s-a făcut într-un revelator avînd următoarea compoziție:

5 g metol;
40 g sulfit de sodiu anhidru;
6 g hidrochinonă;
40 g carbonat de potasiu anhidru;
2 g bromură de potasiu,

la 1 l de apă distilată, timpul de revelare fiind de 3 min. Urmează o spălare timp de 1 min într-o baie de 3% acid acetic și fixarea timp de 10 min într-o baie de fixaj cu compoziția:

200 g tiosulfat de sodiu;
30 g metabisulfit de sodiu,

la 1 l de apă distilată. Plăcile se spală apoi timp de 15 min în apă curgătoare și se usucă.

Modul de lucru

Proba de analizat, în prealabil uscată timp de o oră la 120°C, se mojarează cît mai fin posibil într-un mojar de agat. După mojarare se amestecă în proporție de 10 părți probă cu o parte amestec-tampon spectral.
Compoziția amestecului-tampon spectral folosit fiind:

90 g cărbune spectral pulbere T_1;
10 g carbonat de litiu spectral pur;
0,37 g oxid de germaniu spectral pur.

Componenții se amestecă cît mai intim posibil într-un mojar de agat, prin umectare cu alcool etilic la consistență păstoasă. Se mojarează pînă ce amestecul se usucă, continuînd uscarea apoi într-o etuvă la 105°C.

Amestecarea probei cu amestecul-tampon spectral se face aducînd proba și amestecul-tampon într-un mic balonaș de sticlă groasă în care se găsește o bilă de oțel (o bilă de rulment), se închide cu un dop de plută acoperit cu o foiță de polietilenă și se scutură puternic timp de 10—15 min. În acest scop se poate folosi cu mai mult succes un vibrator electromagnetic Carl Zeiss Jena, construit pentru prepararea amestecurilor probă-bromură de potasiu, necesare cercetării în spectrometria de absorbție în infraroșu.

După amestecare proba se aduce în craterul electrodului de cărbune spectral (50 $\pm$ 5 mg amestec) și se expune după condițiile de lucru deja arătate.

Trebuie subliniat faptul că prezența în probe a unui conținut de sodiu mai mare de 0,500 g% Na_2O duce la formarea în arcul electric a unei perle incandescente sticloase greu volatile (cunoscută în literatura de specialitate și sub denumirea de „prințișor"), care reduce simțitor intensitatea radiațiilor emise. În acest caz este necesar să se determine în prealabil conținutul în sodiu (prin fotometrie de flacără) a probei și să se adauge cantitatea corespunzătoare de sodiu sub formă de carbonat de sodiu în etaloanele folosite la trasarea curbelor de calibrare.
Pentru fiecare probă se fac cel puțin 3 pînă la 5 expuneri. După prelucrarea plăcii fotografice, se

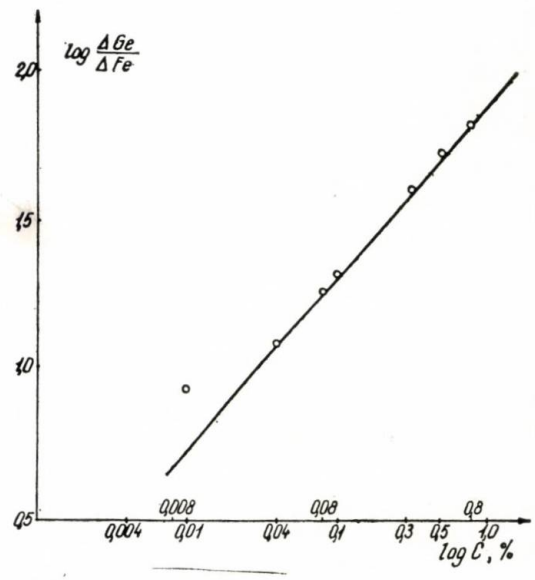


Fig. 1.

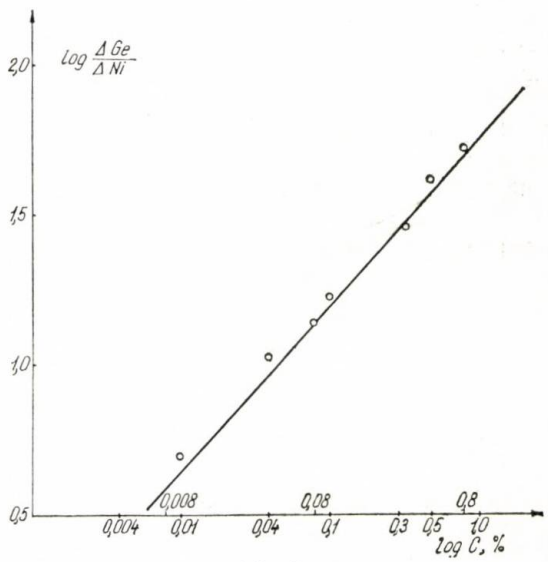


Fig. 2.

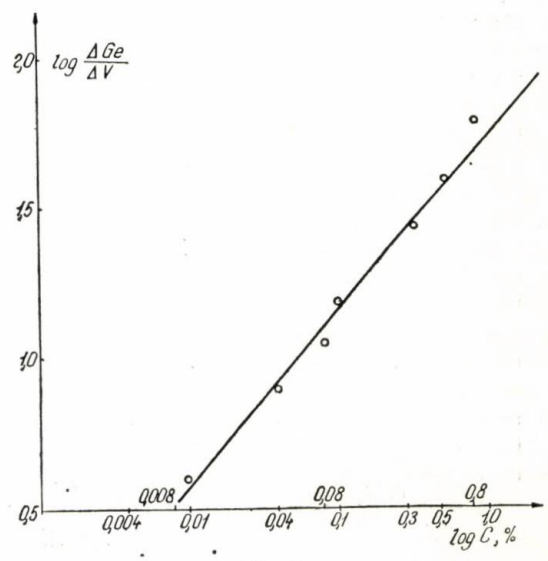


Fig. 3.

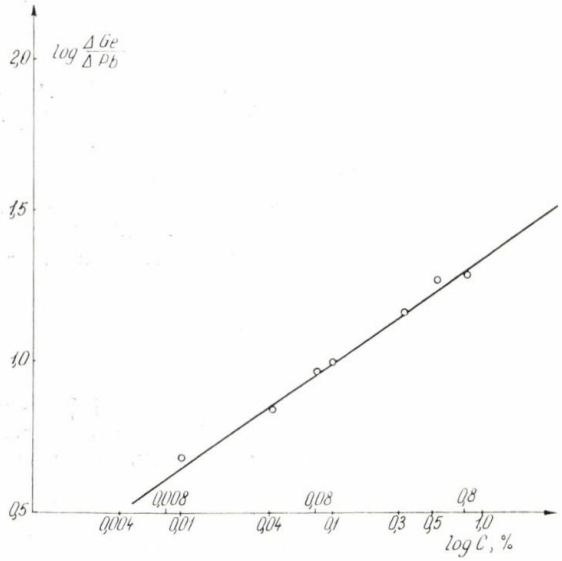


Fig. 4.

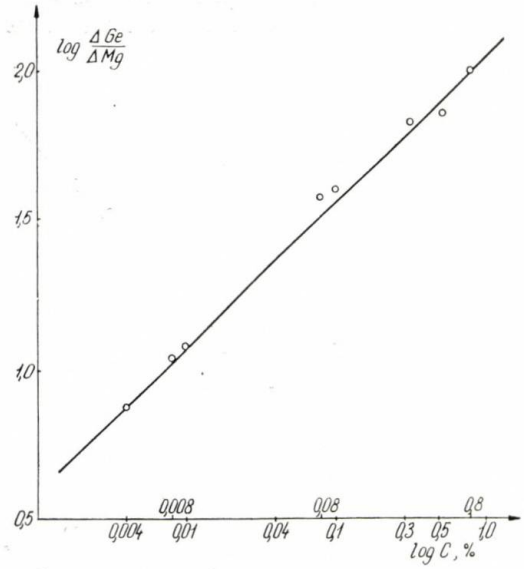


Fig. 5.

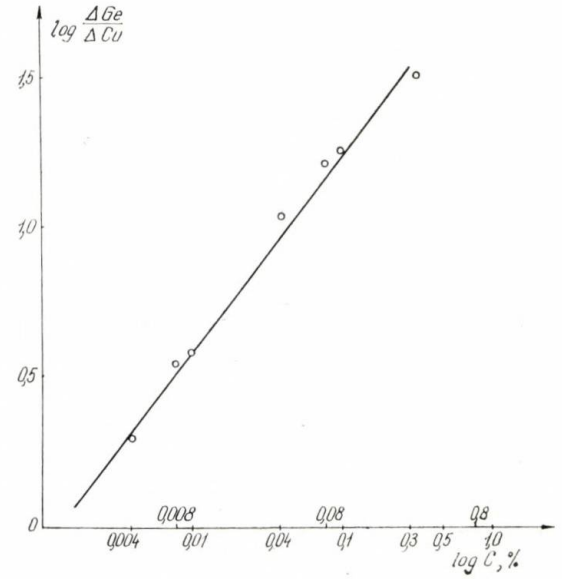


Fig. 6.

fotometrează următoarele linii spectrale [8]:

Fe	3020,64 Å	Ge	3269,5 Å.
Ni	3050,81 Å	Ge	3269,5 Å.
V	3183,40 Å	Ge	3269,5 Å.
Pb	2833,1 Å	Ge	3269,5 Å.
Mg	2852,12 Å	Ge	3269,5 Å.
Cu	3273,06 Å	Ge	3039,10 Å.

Trasarea curbelor de calibrare

Pentru valorificarea rezultatelor obținute este necesară o prealabilă trasare a unor curbe de calibrare pentru fiecare element în parte, pe probe-etalon și în condiții de lucru strict identice cu cele arătate în cazul probelor.

Pentru prepararea etaloanelor necesare trasării curbelor de calibrare s-a folosit ca diluant chiar catalizatorul de silicat de aluminiu nefolosit, dar în prealabil calcinat la 900°C, timp de o oră; aceasta deoarece catalizatorul nefolosit are o pierdere la calcinare de aproximativ 18%, pe cînd probele de catalizator regenerat prezintă o pierdere de calcinare de numai 2%.

În catalizatorul astfel calcinat și apoi fin mojarat într-un mojar de agat, s-au introdus elementele de dozat, fier, nichel, vanadiu, plumb, magneziu și cupru sub forma oxizilor lor: Fe_2O_3, NiO, V_2O_5, Pb_3O_4, MgO și CuO. (Trebuie să se sublinieze faptul că, în condițiile de lucru stabilite, cantitățile foarte mici de magneziu și fier identificate în catalizatorul nefolosit nu sînt dozabile). Etaloanele se prepară în serie de 8 pînă la 15, cu concentrații cuprinse între $1 \cdot 10^{-3}$ și $1 \cdot 10^{-1}$ g% oxid.

Practic, acest lucru se realizează preparînd inițial un amestec de bază care conține toți oxizii menționați în concentrație de 1,00%, din care se prepară pe rînd etaloanele prin diluări succesive cu pulbere de silicat de aluminiu. Amestecurile se realizează în mojare de agat prin metoda umedă, și anume se umectează substanțele cu alcool etilic pînă la consistență păstoasă, formă sub care se freacă în mojar timp de o oră. După uscare în etuvă la 105°C etalonul este gata de folosire. Pentru expunere, care se face în aceleași condiții de lucru ca și pentru probe, se realizează pentru fiecare etalon un amestec de 10 părți în greutate etalon cu o parte amestec-tampon spectral. Pentru fiecare etalon astfel pregătit se fac cel puțin 3—5 expuneri, folosindu-se pentru trasarea curbei de calibrare media citirilor liniei fotometrate pentru concentrația respectivă.

Ridicarea curbei de calibrare se face notînd, de regulă, pe abscisă logaritmul concentrațiilor etalonului folosit, iar pe ordonată, deoarece se lucrează prin metoda „standardului intern", raportul logaritmului dintre intensitatea liniei standardului intern, în cazul nostru a germaniului, și intensitatea liniei elementului care se determină(Fe, Ni, V, Pb, Mg sau Cu), ceea ce în mod practic reprezintă, de fapt, logaritmul raportului între deviația Δ a galvanometrului pentru linia germaniului și deviația Δ a galvanometrului pentru linia metalului în cauză. În figurile 1—6 sînt redate, pentru exemplificare, curbele de calibrare realizate prin această metodă cu o serie de etaloane cu concentrație de oxizi ai metalelor menționate, ca:

Tabela 1

V_2O_5

Nr.	g, %	M	d	E_m	E_m, %
1	0,0302	0,0256	+0,0046	±0,0043	±16,78
2	0,0305		+0,0049		
3	0,0254		—0,0002		
4	0,0255		—0,0001		
5	0,0185		—0,0071		
6	0,0202		—0,0054		
7	0,0282		+0,0026		
8	0,0262		+0,0006		

Pb_3O_4

Nr.	g, %	M	d	E_m	E_m, %
1	0,0064	0,0055	+0,0009	±0,00066	±12,05
2	0,0065		+0,0010		
3	0,0045		—0,0010		
4	0,0050		—0,0005		
5	0,0053		—0,0002		
6	0,0055		±0,0000		
7	0,0058		+0,0003		
8	0,0060		+0,0005		
9	0,0050		—0,0005		
10	0,0050		—0,0005		

Fe_2O_3

Nr.	g, %	M	d	E_m	E_m, %
1	0,2000	0,1647	+0,0353	±0,0459	±27,80
2	0,1025		—0,0622		
3	0,2000		+0,0353		
4	0,2300		+0,0653		
5	0,1402		—0,0245		
6	0,1301		—0,0346		
7	0,1501		—0,0146		

CuO

Nr.	g, %	M	d	E_m	E_m, %
1	0,0025	0,0033	—0,0008	±0,0005	±15,15
2	0,0025		—0,0008		
3	0,0034		+0,0001		
4	0,0040		+0,0007		
5	0,0037		+0,0004		
6	0,0030		—0,0003		
7	0,0037		+0,0004		
8	0,0037		+0,0004		
9	0,0037		+0,0004		
10	0,0026		+0,0007		
11	0,0030		—0,0003		
12	0,0037		+0,0004		

NiO

Nr.	g, %	M	d	E_m	E_m, %
1	0,0130	0,0120	+0,0010	±0,0013	±11,08
2	0,0108		—0,0012		
3	0,0140		+0,0020		
4	0,0105		—0,0015		
5	0,0107		—0,0013		
6	0,0113		—0,0007		
7	0,0121		+0,0001		
8	0,0120		±0,0000		
9	0,0106		—0,0014		
10	0,0130		+0,0010		
11	0,0140		+0,0020		

V_2O_5

Nr.	g, %	M	d	E_m	E_m, %
1	0,0250	0,0238	+0,0012	±0,0023	± 9,62
2	0,0201		—0,0027		
3	0,0203		—0,0025		
4	0,0230		—0,0008		
5	0,0260		+0,0022		
6	0,0209		—0,0029		
7	0,0242		+0,0004		
8	0,0270		+0,0032		
9	0,0270		+0,0032		
10	0,0251		+0,0013		

Pb_3O_4

Nr.	g, %	M	d	E_m	E_m, %
1	0,0080	0,0075	+0,0005	±0,0013	±15,20
2	0,0070		—0,0005		
3	0,0073		—0,0002		
4	0,0078		+0,0003		
5	0,0077		+0,0002		
6	0,0073		—0,0002		
7	0,0060		—0,0015		
8	0,0060		—0,0015		
9	0,0080		+0,0005		
10	0,0100		+0,0025		

Fe_2O_3

Nr.	g, %	M	d	E_m	E_m, %
1	0,080	0,095	—0,015	±0,0119	±12,57
2	0,080		—0,015		
3	0,120		+0,025		
4	0,100		+0,005		
5	0,090		—0,005		
6	0,097		+0,002		
7	0,097		+0,002		
8	0,097		+0,002		
9	0,097		+0,002		

MgO

Nr.	g, %	M	d	E_m	E_m, %
1	0,0041	0,0050	—0,0009	±0,0021	±43,26
2	0,0043		—0,0007		
3	0,0042		—0,0008		
4	0,0024		—0,0026		
5	0,0083		+0,0033		
6	0,0053		+0,0003		
7	0,0082		+0,0032		
8	0,0044		—0,0006		
9	0,0040		—0,0010		

NiO

Nr.	g, %	M	d	E_m	E_m, %
1	0,0101	0,0090	+0,0011	±0,00124	±13,78
2	0,0080		—0,0010		
3	0,0080		—0,0010		
4	0,0080		—0,0010		
5	0,0071		—0,0019		
6	0,0100		+0,0010		
7	0,0091		+0,0001		
8	0,0110		+0,0020		
9	0,0100		+0,0010		
10	0,0087		—0,0003		

CuO

Nr.	g, %	M	d	E_m	E_m, %
1	0,0050	0,0046	+0,0004	±0,00057	±12,45
2	0,0040		—0,0006		
3	0,0044		—0,0002		
4	0,0040		—0,0004		
5	0,0043		—0,0003		
6	0,0040		—0,0006		
7	0,0048		+0,0002		
8	0,0050		+0,0004		
9	0,0057		+0,0011		

0,004 g%; 0,008 g%; 0,01 g%; 0,04 g%; 0 08 g%; 0,10 g%; 0,30 g%; 0,50 g% și 0,80 g%.

Pentru fiecare etalon sau efectuat cinci expuneri, reprezentîndu-se grafic media citirilor realizate prin fotometrarea liniilor spectrale respective.

În tabela 1 sînt redate rezultatele experimentale obținute la analiza unor probe de catalizatori regeneraţi, fiind redate rezultatele individuale ale determinărilor, media lor, diferenţele faţă de medie și eroarea medie calculată prin formula cunoscută:

$$E_m = \sqrt{\frac{\Sigma d^2}{n-1}}$$

unde d reprezintă diferenţele fiecărei determinări în parte faţă de medie, n — numărul determinărilor. $E_m\%$ procentuală, s-a calculat după relaţia:

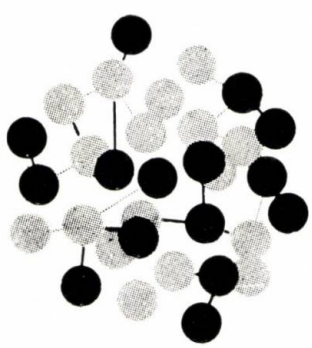
$$E_m\% = \frac{E_m}{M} \cdot 100,$$

unde E_m are semnificaţia arătată, iar M reprezintă valoarea medie a concentraţiei determinate.

Aşa cum reiese din tabelă, eroarea determinărilor se încadrează suficient de bine în limitele admise de analiza spectrală. Aceasta dovedeşte că oxidul de germaniu se pretează foarte bine pentru a fi folosit ca standard intern la analiza alumosilicaţiilor. Metoda de lucru este extrem de simplă, rapidă şi comodă, permiţînd determinarea simultană a tuturor elementelor depuse pe catalizator printr-o singură operaţie şi fără nici un fel de prelucrare chimică.

Bibliografie

1. Bălănescu, Gr. Dicţionar de Chimie, Bucureşti, Ed. tehnică, 1964.
2. Voinovich, I. A., Debras-Guedon, J. şi Louvrin, J. L'analyse des silicates. Paris, Ed. Hermann, 1962.
3. Ahrens, Quantitative spectrochemical analysis of silicates, London, 1954.
4. Kalinin, S. K., Iavnel, A. A., Alekseeva, A. I. şi Naimark, A. E. Atlas spektralnîi linii. Moskva, 1952.
5. Oftedahl. Untersuchungen über die Nebenbestandteile von Erzmineralien norwegischer zinklbendeführender Vorkommen. Skrifter uitgittas. Det Norskevidenskaps Akad. Oslo I Math-Natur Kl. 8, 1, 1941.
6. Cox, I. D., Brewer, F. M. şi Morris, D. F. C. The occurences of Germanium in Blende. În: Geochim. cosmochim. Acta, nr. 8, 1955, p. 31.
7. Marinković, M. Bull. „Boris Kidrich" Inst. Nucl. Sci. **14**, 1963.
8. Saidel, Prokofiew, Raiski: Spektraltabellen VEB Verlag Tehnik, Berlin, 1961.



★ ★ ★ SCURTE COMUNICĂRI ★ ★ ★

I. Paralescu şi Gr. Popa: **Compoziţia şi stabilitatea unor combinaţii complexe ale germaniului**

Datorită creşterii interesului faţă de germaniu, în ultimele două decenii s-au descris numeroase combinaţii complexe ale germaniului. Datele existente sînt, totuşi, limitate, deoarece, în multe cazuri, se menţionează numai condiţiile formării acestor complecşi, fără să se determine compoziţia sau stabilitatea lor.

În prezenta lucrare se vor reda studiile referitoare la compoziţia şi stabilitatea în soluţii apoase a combinaţiilor complexe ale germaniului cu cinci reactivi organici. În acest sens, s-au utilizat diverse metode spectrofotometrice, iar citirile extincţiei s-au efectuat la un spectrofotometru VSU-1, Zeiss, Jena.

I. Recent [1] a fost propus roşu brom pirogalol ca drept reactiv pentru determinarea spectrofotometrică a Ge(IV), stabilindu-se condiţiile formării unui compus complex roşu-violet cu raportul de combinare Ge/RBP = 1/2. În vederea determinării constantei de instabilitate K′ a acestui compus s-au folosit metoda seriilor neechimoleculareа lui Job [2], precum şi metoda Harvey şi Manning [3]. Citirile extincţiei s-au efectuat la 550 mμ şi în domeniul de *p*H 2—3, iar modul de lucru a fost identic cu cel din lucrarea precedentă [1].

Prin această metodă constantele de instabilitate se obţin din expresia:

$$K'_{1n} = \frac{[B^+][A^-]^n}{[BA_n]} = \frac{C\alpha \cdot (nC\alpha)^n}{C(1-\alpha)} = n^n \frac{\alpha^{n+1}}{(1-\alpha)} \cdot C^n$$

iar:

$$\alpha = \frac{E_m - E_s}{E_m}$$

unde:

E_m este extincţia probei de colorimetrat în prezenţa unui exces de reactiv;

E_s — extincţia probei de colorimetrat în prezenţa unei cantităţi stoichiometrice de reactiv.

Din tabela 2 se deduce că pentru compusul dintre Ge(IV) şi RBP prin această metodă s-a găsit $K'_{12} = 2{,}19 \cdot 10^{-9}$.

II. Hemateina sau hematoxilina oxidată formează cu Ge(IV) un compus purpuriu, $Ge(Ht)_2$ şi stă la baza a diverse studii spectrofotometrice [4—7]. Pentru condiţiile de lucru descrise de Newcombe şi colaboratorii [4] s-a aplicat metoda Harvey şi Manning [3], în vederea determinării constantei de instabilitate a acestui compus, găsind $K'_{12} = 2{,}35 \cdot 10^{-11}$ (tabela 2). Extincţia s-a citit la *p*H = 3 şi λ = 550 nm.

III. Purpurogalina a fost recomandată ca reactiv de culoare pentru Ge(IV) de către diverşi cercetători [8—10]. În condiţiile stabilite de Nazarenko şi Poluektova [10] s-a dedus existenţa unui compus de forma $Ge(Pg)_2$. S-au reluat aceste condiţii de lucru în vederea determinării constantei de instabilitate a acestui compus cu ajutorul metodei Harvey şi Manning [3], găsind $K'_{12} = 2{,}47 \cdot 10^{-10}$ (tabela 2). Extincţia probelor s-a citit la 340 mμ şi în mediu de HCl 3 N.

IV. Din condiţiile de lucru elaborate de Kano [11] se deduce că acidul quercetinsulfonic formează cu Ge(IV) compuşi complecşi solubili, galben-verzui şi stabili în mediu neutru sau coloraţi în galben şi stabili în mediu puternic acid.

Aplicînd pentru aceste condiţii de lucru metoda Tolmacev [12] am dedus că complexul Ge(IV) cu acidul quercetinsulfonic stabil în mediu puternic acid (HCl 3 N) corespunde raportului de combinare Ge/AQS) = 1/2 şi are maximul de absorbţie la 450 mμ; pe cînd cel stabil în mediu slab acid (*p*H = 5—6) corespunde raportului de combinare Ge/AQS = 1/3 şi are maximul de absorbţie la 400 nm. Astfel, pentru complexul stabil în mediu puternic acid s-a găsit că:

$$\varepsilon' = 46\,000;\ \varepsilon'' = 22\,400 \text{ şi } \frac{\varepsilon'}{\varepsilon''} = \frac{46\,000}{22\,400} = 2{,}06,$$

iar pentru cel stabil în mediu slab acid:

$$\varepsilon' = 51\,000;\ \varepsilon'' = 17\,800 \text{ şi } \frac{\varepsilon'}{\varepsilon''} = \frac{51\,000}{17\,400} = 2{,}93,$$

unde:

ε' este coeficientul molar de extincţie al compusului în prezenţa unui exces de reactiv;

ε'' — coeficientul molar de extincţie al soluţiei în prezenţa unui exces mare de germaniu.

În vederea determinării constantei de instabilitate a acestor doi complecşi s-a aplicat metoda Harvey şi Manning [3], iar rezultatele obţinute sînt redate în tabela 2.

V. În 1965 Akhmedli şi colaboratorii [13] au elaborat un procedeu pentru determinarea spectrofotometrică a Ge(IV) cu roşu de alizarină S, menţionînd formarea unui compus complex cu raportul de combinare Ge/RAS = 1/2, la *p*H = 7 şi λ = 470 mμ. Tot în anul 1965, Tserkovnitskaya şi Epimakhov [14], studiind comportarea polarografică a Ge(IV) în prezenţa roşului de alizarină S, stabilesc la *p*H = 7 ca raţie molară: Ge/RAS = 1/3.

S-au reluat aceste studii tot la *p*H 7 şi λ = 470 mμ şi prin aplicarea metodei Tolmacev [12] s-a găsit că:

$$\varepsilon' = 8\,000;\ \varepsilon'' = 2\,700 \text{ şi } \frac{\varepsilon'}{\varepsilon''} = \frac{8\,000}{2\,700} = 2{,}96.$$

Deci, din rezultatele obţinute se reţine că raportul de combinare: Ge/RAS = 1/3. Pentru determinarea constantei de insta-

Tabela 1

Concentraţia soluţiei de Ge (C)	Concentraţia soluţiei de RBP (C')	$p = \frac{C'}{C}$	x	K'
$4 \cdot 10^{-5}$ M	$2{,}2 \cdot 10^{-4}$ M	5,5	0,44	$1{,}40 \cdot 10^{-9}$
$5 \cdot 10^{-5}$ M	$3{,}0 \cdot 10^{-4}$ M	6	0,44	$3{,}09 \cdot 10^{-9}$
$6 \cdot 10^{-5}$ M	$2{,}4 \cdot 10^{-4}$ M	4	0,50	$3{,}20 \cdot 10^{-9}$

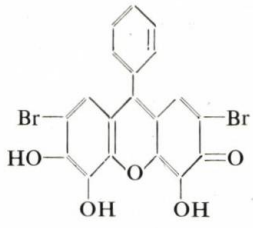
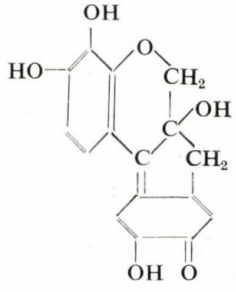
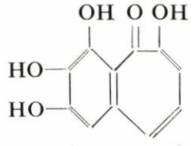
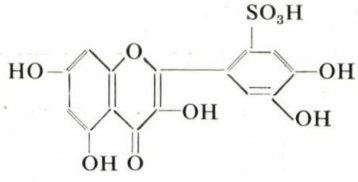
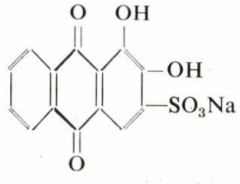
$$K'_{12} = \frac{C^2 \cdot p[(p+2)x - 2]^3}{(p-1)^2 \cdot (2-3x)} = 2{,}56 \cdot 10^{-9}$$

În tabela 1 se menţionează datele referitoare la aplicarea metodei Job pentru trei sisteme neechimoleculare rezultînd $K'_{12} = 2{,}56 \cdot 10^{-9}$.

Metoda Harvey şi Manning se bazează pe determinarea gradului de disociere a compuşilor formaţi. Astfel, pentru compuşi de tip BA_n (frecvent întîlniţi în chimia germaniului) se deosebesc:

$$BA_n \rightleftharpoons B^+ + nA^-$$
$$C(1-\alpha) \rightarrow C\alpha \cdot nC\alpha.$$

Tabela 2

	REACTIV		Ge/Reactiv (1/n)	Concentrația soluției de Ge (C)	E_m	E_s	α	K′
	denumirea	formula						
I	Roşu brom pirogalol		1/2	$1{,}5\cdot10^{-4}$ M	0,42	0,31	0,262	$2{,}19\cdot10^{-9}$
II	Hemateina		1/2	$2\cdot10^{-5}$ M	0,80	0,62	0,225	$2{,}35\cdot10^{-11}$
III	Purpurogalina		1/2	$4\cdot10^{-5}$ M	0,40	0,28	0,300	$2{,}47\cdot10^{-10}$
IV	Acid quercetin-sulfonic		1/2	$5\cdot10^{-5}$ M	0,56	0,40	0,286	$3{,}28\cdot10^{-10}$
			1/3	$3\cdot10^{-5}$ M	0,62	0,44	0,290	$7{,}26\cdot10^{-15}$
V	Roşu de alizarină S		1/3	$1\cdot10^{-4}$ M	0,30	0,16	0,466	$2{,}39\cdot10^{-12}$

bilitate a acestui complex s-a aplicat metoda Harvey şi Manning [3], găsind:

$$K'_{13} = 2{,}39\cdot10^{-12} \text{ (tabela 2).}$$

Concluzii

Din date spectrofotometrice (utilizînd metodele Tolmacev, Job sau Harvey şi Manning) s-au determinat compoziţia şi constanta de instabilitate a unor combinaţii complexe ale germaniului.

1. Popa, Gr. şi Paralescu, I. În: Talanta, **15**, 1968, p. 272.
2. Job, P. În: Ann. Chim., **9**, 1928, p. 113.
3. Harvey, A. E. şi Manning, D. L. În: J. Am. Chem. Soc., 72, 1950, p. 4 488.
4. Newcombe, H., Bryde, W. A. E., Bartlett, J. şi Beamish, F. E. În: Anal. Chem., **23**, 1951, p. 1 023.
5. La Place, G. În: Pubs. Inst. Rech. Sid., Ser. A. **41**, 1952, p. 61.
6. Natsuura, N., Kojima, M. şi Furusawa, W. În: J. Chem. Soc. Japan, Pure Chém. Soc., **74**, 1953, p. 337.
7. Frausto da Silva, J. J. R., Concalves Calado, J. şi Legrand, M., de Moura. În: Rev. Port. Quim., **5**, 1963, p. 65.
8. Tchakirian, A. şi Bevillard, P., În: Compt. rend., **233**, 1951, p. 256, 1 033.
9. Hui-ming, Shih, Ch'u-chib Li şi Chin-chang Chang. În: Hua Hsueh Pao, **27**, 1961, p. 10.
10. Nazarenko, V. A. şi Poluektova, E. N. În: J. Anal. Him., **19**, 1964, p. 1 459.
11. Kano, T. În: Sci. Repts. Res. Inst. Tohoku Univ. Seria A **10**, 1958, p. 251; A **11**, 1959, p. 145; Nippon Kagaku Zasshi **79**, 1958, p. 306; **80**, 1959, p. 757.
12. Tolmacev, V. În: Ucen. Zap. Harkovski. Yn-ta **54**, 1954, p. 83.
13. Akhmedli, M. K., Gasanov, D. G. şi Alieva, R. A. În: Azerb. Him. Jurn.**4**, 1965, p. 92.
14. Tserkvnitskaya, I. A. şi Epimakhov, V. N. În: Vop. Anal. Khim. Miner. Vesch. Leningrad Gos. Univ.**5**, 1966; J. Anal. Him. **20**, 1965, p. 688.

◇ ◇ ◇

I. Popescu, M. Popescu şi A. Arcan

METODĂ DE LUCRU PENTRU ANALIZA SPECTRALĂ A Mo, Cr, Mn, Si, V şi Cu DIN FONTĂ ALIATĂ

Majoritatea lucrărilor spectrochimice efectuate pentru detectarea şi determinarea elementelor metalice aplică spectroscopia de emisie.

Avînd în vedere posibilitatea metodelor spectrale de a determina simultan mai multe elemente, lucrarea prezintă o metodă aplicată la analiza fontelor aliate, care se folosesc pentru turnarea arborilor cu came, pinioanelor etc. Aplicarea ei la controlul de serie prezintă faţă de metodele chimice avantajul indiscutabil al economiei de timp şi reactivi, fără a diminua, totodată, exactitatea determinărilor.

Metoda de lucru

Particularitatea metodei constă în aceea că s-au folosit etaloane din oţel pentru etalonarea Mo, Cr, Mn, V, Cu şi din fontă nealiată pentru etalonarea Si, din cauza lipsei etaloanelor din fontă aliată. Datorită condiţiilor de elaborare diferite, precum şi influenţei celorlalte elemente de aliere, diagramele de etalonare construite cu aceste etaloane era normal să dea pentru probe rezultate ce se abăteau sistematic de la valorile analizelor chimice. S-a ales atunci o probă de fontă aliată, riguros analizată chimic, ca etalon de control, care a eliminat, totodată, şi erorile legate de forma diferită a etaloanelor faţă de probe, precum şi fenomenul de „alunecare" a diagramei permanente.

Analizele efectuate paralel cu laboratorul chimic au dovedit că metoda probei-etalon de control [1] în aceste condiţii corespunde domeniului de concentraţii analizat. Compoziţia etaloanelor folosite pentru elementele de aliere este foarte apropiată de compoziţia fontei analizate (tabela 1).

Parametrii optici şi condiţiile de excitare

Se foloseşte spectrograful Q 24 Zeiss, lăţimea fantei 15 μ, deschiderea relativă a camerei 1/15, diafragma intermediară B_5. În funcţie de caracteristicile plăcilor fotografice folosite, se pot utiliza următoarele condiţii de excitare:

— pentru plăci „Scienţia" 23 D 56:
filtru, 30%
timp de prescînteie 60 s.
timp de expunere, 60 s.

Tabela 1

a. Setul de etaloane de oţel nr. 29 „Vniiso".

Nr. crt.	Mn, %	Si, %	Ni, %	Mo, %	V, %	Cu, %	Cr, %	C
291	0,12	1,85	1,32	0,70	0,11	0,18	0,13	(0,44)
292	0,19	0,46	0,86	0,41	0,27	0,20	0,32	(0,45)
293	0,64	0,92	0,39	0,26	0,43	0,30	0,76	(0,44)
294	1,26	0,20	0,25	0,13	0,76	0,53	1,76	(0,43)

b. Setul de etaloane de fontă nealiată (pentru i)

Nr. crt.	Mn	Si
192	0,70	3,18
193	0,39	1,62
195	0,51	0,96

c. Compoziţia fontei de analizat, %

Mo	0,3 —0,7	Si	1,5— 3,0
Cr	0,9 —1,3	C	3,2— 3,5
Mn	0,5 —1,3	S	max. 0,1
V	0,05—0,20	P	max. 0,2
Cu	0,3 —1,2		

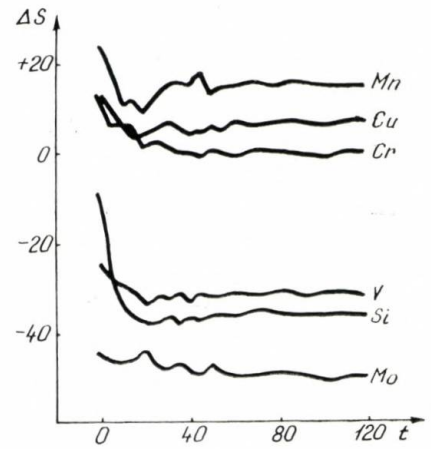


Fig. 1.

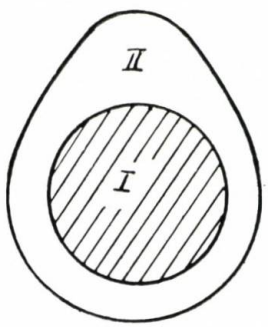


Fig. 2.

— Pentru plăci „Scienţia" 31 D 65:
timp de prescînteie 60 s.
timp de expunere 45 s.
fără filtru.

Se lucrează cu generator HFO 1, regim Sincron, tensiunea de alimentare 220 V, treapta de înaltă tensiune 3, capacitatea 6 p.F. şi inductanţa 0. Timpul de prescînteie a fost stabilit din curbele de ardere pentru toate elementele (fig. 1). Pentru lucru s-au încercat contraelectrozi de fier şi grafit. Contraelectrodul de fier măreşte mult fondul, şi aşa destul de mare la materialele aliate. Rezultate foarte bune se obţin cu contraelectrozi de grafit, care, pe lîngă faptul că nu măresc fondul, au proprietatea de a diminua influenţa perturbatoare, a grafitului din probe [2] pentru cazul în care nu se pot obţine probe fără carbon liber. Metoda de faţă foloseşte contraelectrozi de grafit ascuţiţi în formă de con (∅ 5 mm, 90°), care se schimbă după fiecare expunere. Ca probe se folosesc eşantioanele de şarjă de la analiza metalografică, sau, dacă este posibil, probe din fontă albă turnate special în cochile. Prelucrarea suprafeţelor de expunere se face prin polizare la piatră, o finisare excesivă împiedicînd buna excitabilitate a Si [3]. Pentru probele din fontă albă, întrucît sînt foarte dure, prin prelucrarea suprafeţei de expunere, ele pot îngloba particule din piatră, care uneori nu sînt îndepărtate complet în timpul preexpunerii. Pentru a evita erorile legate de aceste impurităţi la determinarea siliciului, după şlefuire probele se curăţă foarte bine cu o perie de sîrmă.

Rezultate experimentale

Avînd în vedere repartiţia oarecum neuniformă a elementelor în piesele turnate din fontă, pentru eliminarea erorii legale de neomogenitate, s-au făcut încercări în vederea stabilirii celei mai potrivite zone de expunere, în cazul cînd s-a folosit ca probă eşantionul de la analiza metalografică. Pentru aceasta s-au expus cîteva came în 20—25 puncte care au acoperit aproximativ toată suprafaţa lor. Rezultatele obţinute au scos în evidenţă delimitarea pe probă a două zone diferite ca omogenitate (fig. 2) zona centrală (I) cu mai multă fontă cenuşie este mai neomogenă în comparaţie cu zona marginală (II), unde creşte procentul de fontă albă. În consecinţă, a fost aleasă ca porţiune pentru expunere zona marginală, şi anume vîrful camei, unde lărgimea ei este mai mare. În cazul luării probelor în cochilie, în scopul obţinerii fontei albe, influenţa carbonului liber fiind eliminată, rezultatele obţinute sînt şi mai bune. Etalonul de control a fost înlocuit în acest caz cu un eşantion cilindric (∅ = 40 mm şi h = 40 mm), iar probele curente cu probe-taler (∅ = 40 mm şi h = 5 mm). Cochiliile folosite sînt confecţionate din cupru şi au răcire cu apă.

Cu concentraţiile etaloanelor şi valorile spectrale ΔS obţinute de la aproximativ un număr de 20 de analize, s-au trasat diagramele permanente (fig. 3—8). Prin punctele corespunzătoare etalonului de control se trasează pentru fiecare placă nouă diagramele de etalonare [1].

Pentru evaluarea reproductibilităţii metodei s-a efectuat calculul erorilor la un număr foarte mare de determinări (peste 50) rezultate din expunerea aceleiaşi probe pe mai multe plăci, alături de probele curente.

Se remarcă, din alunecarea suferită în fiecare zi de punctul corespunzător etalonului de control, că o mare parte a erorii se datorează developării, dacă aceasta nu este făcută la temperatură riguros constantă, cît şi calităţii plăcilor spectrale. Eroarea legată de citirea plăcilor s-a micşorat, folosind în sistemul de iluminare a fotometrului o baterie de acumulatoare alimentată prin intermediul unui redresor-transformator (montaj în puncte). Datele cu privire la reproductibilitatea analizei sînt redate în tabela 2 [4].

Tabela 2

Elementul	Perechea analitică, Å	Panta diagramei	Eroarea pătratică medie absolută	Concentraţia	Eroarea pătratică medie relativă, %
Mo	2816,15 (II)Mo 2828,81 (I)Fe	38°	0,017	0,49	3,4
Cr	2862,57 (II)Cr 2883,70 (II)Fe	37°	0,038	1,10	3,0
Mn	2933,06 (I)Mn 2936,90 (I)Fe	41°	0,043	0,94	4,4
Si	2881,58 (I)Si 2880,76 (II)Fe	40°	0,056	2,15	2,6
V	3102,29 (II)V 3083,74 (II)Fe	37°	0,004	0,10	3,8
Cu	3273,96 (I)Cu 3286,75 (I)Fe	36°	0,020	0,73	2,8

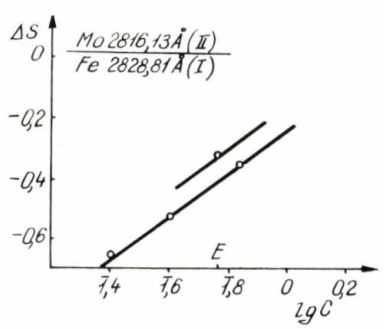


Fig. 3.

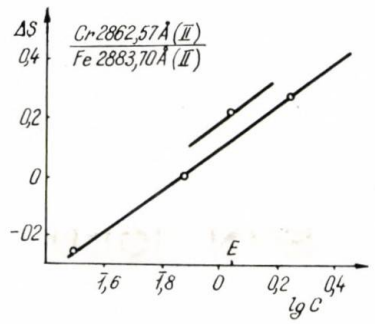


Fig. 4.

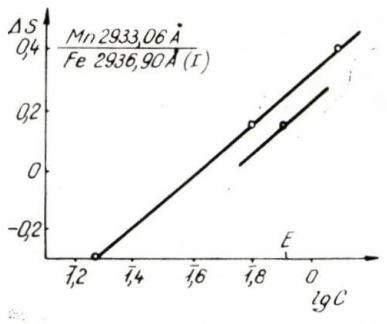


Fig. 5.

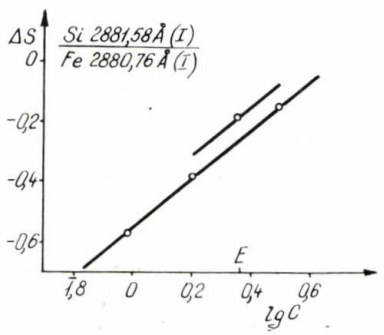


Fig. 6.

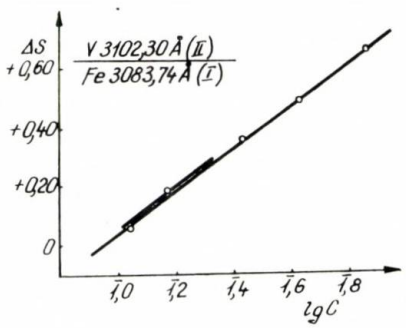


Fig. 7.

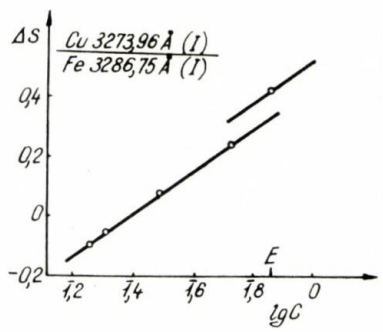


Fig. 8.

Tabela 3

Proba nr.	Concentrația, %											
	Mo		Cr		Mn		Si		V		Cu	
	c	s	c	s	c	s	c	s	c	s	c	s
1	0,42	0,45	0,97	1,01	0,58	0,62	1,53	1,54	0,10	0,95	0,70	0,70
2	0,48	0,50	1,21	1,21	0,82	0,85	2,39	2,41	0,10	0,11	0,66	0,67
3	0,30	0,32	1,04	1,04	0,86	0,87	2,18	2,16	0,11	0,10	0,72	0,70
4	0,48	0,52	1,04	1,06	0,89	0,86	2,22	2,24	0,12	0,13	0,74	0,73

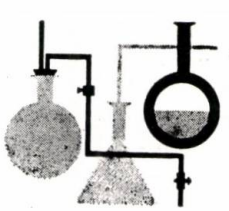
Observații : c = chimic; s = spectral.

Se mai pot folosi și alte perechi analitice, de exemplu: V 3 118,38 Å (II) — Fe 3 116, 59 Å (II), care însă este deranjată de Cr 3 818, 625 Å și Si 2 516, 12 Å (I) — Fe 2 538, 1, 01 Å (I); aceasta fiind așezată în domeniul lungimilor de undă mici are panta mai mică [3].

Exactitatea metodei, așa cum rezultă din compararea cu datele metodei chimice, se situează în domeniul fluctuațiilor experimentale; astfel, în tabela 3 este dată analiza cîtorva axe cu came, efectuată prin ambele metode.

Bibliografie

1. Prokofiev, V. K. Metode fotografice de analiză spectrală cantitativă a metalelor și aliajelor.
2. Funck, A. și Buck, L. Contribution à l'analyse des fontes Thomas par spectrometrie sous vide. În: Revue technique Luxembourgeoise, nr. 4, oct. — dec. 1962, p. 213.
3. Scheller, H. „Einfiihrung in die angewandte spektrochemische Analyse V. E. B., Verlag Technik, Berlin, 1960.
4. Burriel, Marti, F. Alvarez-Hererro, C. și Fernandez Noriega, F. Analise spectrochimique quantitative appliquée aux emaux vernisses. Revue de Chimie.
5. Bierwirth, G. Erfahrungen beim Einsatz von Analysenautomaten zur Steuerung des Scheme Imbetriebes einer Eisengiesserei. În: Gisserei, nr. 14, 4 iul. 1968, p. 417.



J. Mercea

METODĂ INTERFEROMETRICĂ PENTRU DETERMINAREA CANTITĂŢII UNOR PROBE DE APĂ INTRODUSE ÎN SOLUŢII APOASE

S-a arătat că există posibilitatea de a utiliza metoda interferometrică de analiză în studiul proceselor de transfer de căldură şi masă [1]. Cu ajutorul acestei metode, în procesele de transfer se pot determina variaţii de temperatură de cîteva sutimi de grade, respectiv cantităţi de substanţe de ordinul fracţiunilor de miligram, lucrînd cu cuve de dimensiuni obişnuite.

Metoda interferometrică a fost adaptată pentru determinarea unor cantităţi mici de D_2O şi H_2O în apă naturală, respectiv în apă grea [2], cu scopul de a dispune de un mijloc potrivit în studiul transferului izotopic al apei la interfaţa lichid — vapori, iar pentru a putea studia influenţa unor substanţe străine solubile asupra acestui transfer, metoda s-a extins şi la determinarea D_2O şi H_2O în soluţii apoase de acizi şi săruri. În lucrarea de faţă sînt cuprinse rezultatele obţinute.

Alături de sensibilitatea ridicată, care permite detectarea unor cantităţi de apă de ordinul cîtorva miligrame, metoda interferometrică are avantajul că nu prezintă inerţie şi este nedistructivă. Ea poate da informaţii în orice moment al unei experienţe, fără necesitatea de a interveni în proces şi a perturba astfel fenomenul.

Metoda se bazează pe faptul că din figura de interferenţă a cîmpului de concentraţie al unui amestec binar neomogen se poate determina cantitatea de substanţă care a produs acest cîmp, dacă se cunosc anumite proprietăţi ale componentelor şi caracteristici ale instalaţiei.

Într-adevăr, dacă într-o soluţie apoasă omogenă prin introducerea unei probe mici de apă naturală sau apă grea apare o modificare de concentraţie în punctul (x, y, z), acesteia îi corespunde o variaţie de indice de refracţie şi, în consecinţă, rezultă o diferenţă de drum optic care determină în punctul (x, y) al figurii de interferenţă deplasarea a h franje de interferenţă

$$\int \Delta n\,(x, y)\,\mathrm{d}z = h\,(x, y)\,\lambda \qquad (1)$$

în care:

z este direcţia fasciculului de lumină, perpendicular pe planul figurii de interferenţă;

λ — lungimea de undă a luminii utilizate.

Se admite că între variaţia indicelui de refracţie $\Delta n\,(x, y, z)$ şi concentraţia $c\,(x, y, z)$ care a produs-o există proporţionalitate, adică în orice punct este valabilă relaţia:

$$c\,(x, y, z) = k\Delta\, n\,(x, y, z) \qquad (2)$$

k fiind factorul de proporţionalitate constant. Atunci cantitatea totală de apă Q, care a provocat modificarea de concentraţie în soluţia apoasă, iniţial omogenă, se determină integrînd asupra întregului volum ocupat de lichid [1] adică:

$$Q = \iiint c(x, y, z)\,\mathrm{d}x\mathrm{d}y\mathrm{d}z = k \iiint \Delta n(x, y, z)\,\mathrm{d}x\mathrm{d}y\mathrm{d}z \qquad (3)$$

Dacă concentraţia este funcţie numai de înălţimea y a soluţiei apoase şi se ţine seama de relaţia (1), care exprimă faptul că pe direcţia z integrarea se efectuează de însăşi fasciculul de lumină, relaţia (3) devine:

$$Q = k\lambda x_0\, J \qquad (4)$$

x_0 fiind lăţimea cuvei în care se află soluţia apoasă, iar $J = \int h\,(y)\,\mathrm{d}y$ suprafaţa cuprinsă între axele de coordonate şi curba de variaţie a deplasării h cu înălţimea y.

Din relaţia (4) rezultă că pentru a putea determina Q trebuie cunoscute caracteristicile λ şi x_0 ale instalaţiei şi mărimile k şi J, care depind de proprietăţile soluţiei şi ale probei, în particular de indicii lor de refracţie şi de densitatea probei, luate la temperatura de lucru. Constanta k s-a dedus [1] din formula lui Lorentz — Lorentz:

$$k = \frac{2\rho_2\, n_1\,(n_2^2 + 2)}{(n_2^2 - n_1^2)\,(n_1^2 + 2)} \qquad (5)$$

Pentru sisteme izotopice, diferenţa între indicii de refracţie fiind de ordinul 10^{-3}, se poate lua cu suficientă precizie [2]:

$$k \simeq \frac{\rho_2}{n_2 - n_1} \qquad (6)$$

Aparatura şi modul de lucru

Experimental s-a lucrat cu o instalaţie de înregistrat şlire între obiectivele căreia s-a plasat un dispozitiv pentru studii interferometrice, funcţionînd după principiul lui Rayleigh. Conform acestuia, două raze paralele, formate cu ajutorul unei fante duble, trecînd printr-o cuvă dublă, dau în planul focal al obiectivului o figură de interferenţă îngustă, care se poate observa vizual sau înregistra fotografic introducînd o lentilă cilindrică. Apariţia unei variaţii de indice de refracţie produce o deviere a franjelor în punctul corespunzător, ele ieşind lateral din figură şi altele intrînd pe latura opusă.

În instalația utilizată fanta dublă este înlocuită cu o rețea de 12 mm, fiecare trăsătură în parte dînd o figură de interferență. Constanta rețelei (0,110 mm) este astfel aleasă, încît maximele tuturor acestor figuri să coincidă. Se obține astfel o figură de interferență de o lățime mare, care permite urmărirea unei devieri de peste 100 franje, ceea ce la o cuvă cu $z = 20$ mm și utilizînd lumină cu $\lambda = 5\,461$ Å, corespunde unei variații $\Delta n \cong 3.10^{-3}$. Schema instalației este dată în figura 1.

Pentru a efectua o determinare de D_2O sau H_2O, se introduce soluția apoasă omogenă în ambele compartimente ale cuvei duble termostatate la $20{,}00 \pm 0{,}02$°C și, cu ajutorul unei microseringi, se dozează proba de apă introducînd-o la baza sau în suprafața coloanei de soluție, după cum densitatea ei este mai mare sau mai mică decît a acesteia.

În urma difuziunii, proba, pătrunzînd în soluție, dă naștere unui cîmp de concentrații neomogen, care are ca urmare devierea franjelor de interferență din poziția lor inițială verticală. Cînd devierile se pot măsura cu ușurință în orice plan orizontal, se fotografiază figura de interferență. Pe clișeu se urmărește o franjă măsurînd cu un microscop de măsură devierea h, în funcție de distanța y de la bază sau de la suprafața soluției, se reprezintă grafic această funcțiune și se determină suprafața cuprinsă între curbă și axe ținînd seama de mărirea optică introdusă prin caracteristicile instalației și ale microscopului. Se obține astfel valoarea integralei J. Pentru exemplificare, în figurile 2 și 3 se redau determinarea unei probe de 50 μl/H_2O introdusă într-o soluție omogenă de 1,02% LiCl (în D_2O), suprafața hașurată reprezentînd integrala J.

Pentru calculul constantei k s-au determinat în prealabil indicii de refracție ai soluțiilor și probelor de apă cu ajutorul unui refractometru cu imersie, la temperatura de $20{,}00 \pm 0{,}02$°C în lumină albă, aducîndu-se corecția de dispersie necesară. Densitatea apei s-a luat din tabele.

Știind că $\lambda = 5{,}461 \cdot 10^{-5}$ cm și $x_0 = 1{,}11$ cm, cu ajutorul relației (4) se obține Q exprimat în grame.

S-a lucrat cu soluții omogene de iodură de potasiu, clorură de litiu, acid fosforic greu și acid fosforic ușor. Probele erau de H_2O și D_2O (27,0 și 99,0 mol %).

Rezultate și concluzii

Rezultatele obținute sînt trecute în tabela 1.

În coloana a treia semnul minus indică faptul că indicele de refracție al probei este mai mic decît cel al soluției omogene, în figura de interferență franjele deviind în sens opus față de cazul cînd Δn este pozitiv.

Din tabelă rezultă că, cu unele excepții, concordanța între cantitatea de apă introdusă și măsurată volumetric și cea determinată interferometric este satisfăcătoare, erorile de măsurare fiind de cîteva procente, deci corespunzătoare preciziei celor două metode. Abaterile sînt în ambele sensuri, deci ele nu se datoresc unor greșeli de principiu. Excepțiile se constată în cazurile în care densitățile probei și ale lichidului omogen sînt apropiate, sistemele LiCl(în D_2O)—D_2O; H_3PO_4—H_2O; D_3PO_4—D_2O, indiferent de faptul că valoarea absolută a lui Δn este mică sau mare. În aceste cazuri, metoda nu

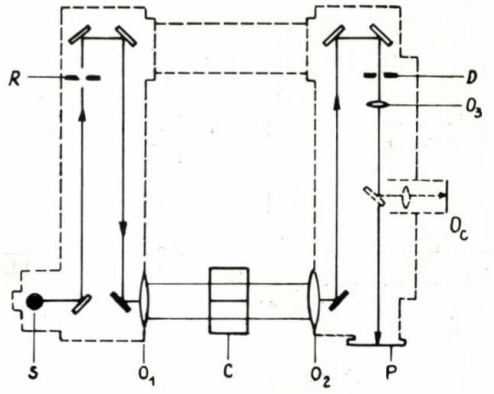


Fig. 1. Schema instalației:
S — sursă de lumină; R — rețeaua de 12 mm; O_1, O_2 — lentilele instalației de înregistrat șlire; D — diafragmă; O_3 — lentilă cilindrică; O_C — ocular pentru observare vizuală; P — placă sau film pentru înregistrare fotografică; C — cuva dublă a dispozitivului interferometric.

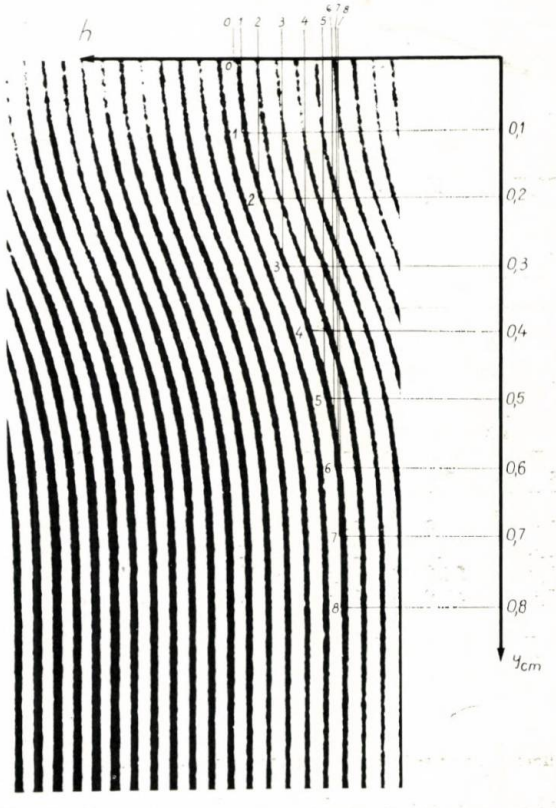


Fig. 2. Determinarea unei probe de 50 μl H_2O într-o soluție 1,02% LiCl (în D_2O).

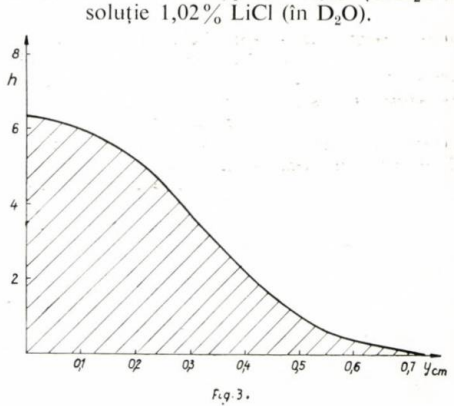


Fig. 3. Determinarea integralei J.

Tabela 1

Soluția	Proba	$\Delta n \cdot 10^3$	$k \cdot 10^{-3}$	$Q_{volumetric}$		$Q_{interferometric}$, mg
				µl	mg	
3,00% $KJ(H_2O)$	H_2O	—3,87	—0,258	90	89,9	85,8
				70	69,8	69,7
				50	49,9	49,5
				40	39,9	39,4
	D_2O (27 mol %)	—5,18	—0,198	100	102,8	102,2
2,99% $KJ(D_2O)$	H_2O	0,70	1,426	123	122,8	118,1
				101	100,8	103,7
				88	87,8	93,9
				63	62,9	65,3
	D_2O (99 mol %)	—4,10	—0,269	63	69,1	63,7
1,02% $LiCl(D_2O)$	H_2O	2,65	0,376	70	69,8	67,6
				50	49,9	49,5
	D_2O (99 mol %)	—2,14	—0,516	60	66,3	50,1
0,1 M H_3PO_4	H_2O	—0,99	—1,008	92	91,8	80,0
	D_2O (27 mol %)	—2,31	—0,445	70	71,9	66,2
				62	63,8	56,9
0,1 M D_3PO_4	H_2O	3,87	0,259	56	55,9	52,9
				41	40,9	39,9
	D_2O (27 mol %)	2,55	0,403	63	64,7	65,9
				50	51,4	48,1
				43	44,2	42,8
	D_2O (99,0 mol %)	—0,93	—1,188	90	99,4	69,3

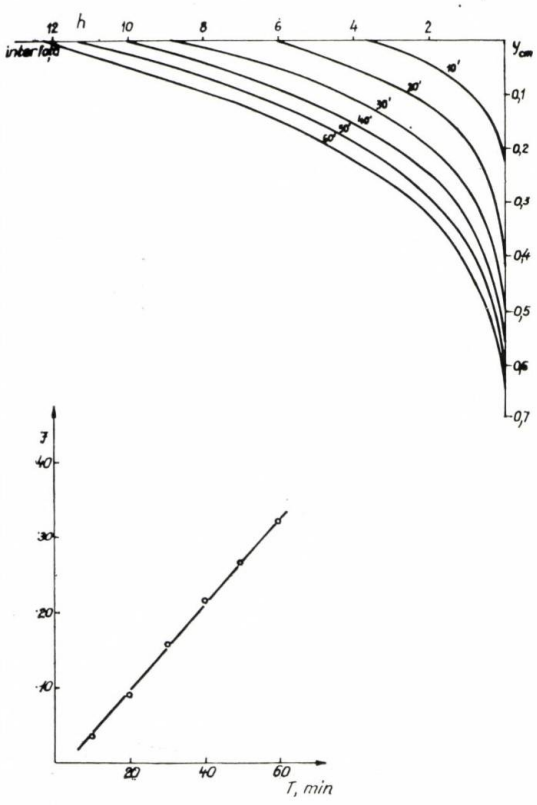


Fig. 4. Aplicarea metodei interferometrice în studiul transferului izotopic al apei.

poate fi utilizată; de fapt, ele nici nu prezintă interes din punctul de vedere al studiului transferului izotopic al apei. În schimb, metoda se va putea folosi cu succes pentru sistemele $KJ(D_2O)$—H_2O, $LiCl(D_2O)$—H_2O, D_3PO_4—H_2O.

Ca exemplu pentru posibilitatea de aplicare a metodei interferometrice în studiul proceselor de transfer izotopic, figura 4 redă rezultatul unei experiențe în care a avut loc un schimb de molecule de apă izotopic diferite între un curent de gaz inert saturat la o temperatură dată cu vapori de apă și un strat de apă grea aflat la aceeași temperatură. Suprafețele J cuprinse între axele de coordonate și curbe sînt, conform relației (4), proporționale cu cantitățile transferate prin interfață în intervalul de 10, 20, . . . , 60 min. Prin metoda interferometrică de analiză se scoate în evidență cu ușurință că, în condițiile experienței, fluxul prin interfață este constant.

Din cele menționate rezultă că:

— metoda interferometrică utilizată pentru determinarea cantităților mici de apă prezintă o precizie comparabilă cu metodele clasice. De aceea, ea este potrivită pentru analiza fazei lichide în studiul proceselor de transfer izotopic prin interfața lichid-vapori;

— metoda poate fi recomandată și pentru studiul unor reacții chimice sau procese electrochimice în cursul cărora în masa omogenă a unui lichid se formează o componentă nouă.

Bibliografie

1. Hannes, H. În: Forsch. Gebiete Ing. Ausg. A, **29**, 1963, p. 159.
2. Mercea, J. În: Chem. Ing. Techn. **41**, 1969. p. 508.

◇ ◇ ◇

Am reținut

pentru dumneavoastră...

Industria chimică va ocupa conform unor previziuni recente primul loc între toate celelalte ramuri industriale, înainte de sfîrșitul secolului XX, în toate țările dezvoltate.

În Europa în ultimii cincizeci de ani, această tendință s-a afirmat net, indicele mediu anual de creștere al industriei chimice pe întregul continent fiind de circa 12%, în timp ce indicele mediu de creștere al întregii industrii nu a depășit 6%.

Activitatea susținută de cercetare efectuată în domeniul dezvoltării industriei chimice în majoritatea țărilor europene a făcut posibilă realizarea unor procedee noi de fabricație comparabile cu cele puse la punct în S.U.A. și Japonia sau chiar superioare acestora.

În cele ce urmează se face o scurtă trecere în revistă a unor procedee noi elaborate de diferite țări socialiste din Europa în domeniul obținerii și prelucrării hidrocarburilor alifatice și derivaților lor.

Astfel, în obținerea acetilenei din gaze naturale, în Uniunea Sovietică s-a pus la punct la nivelul de instalație pilot un nou procedeu prin care acetilena se obține într-un reactor cu arc electric. Gazul metan este introdus în reactor la presiunea de 2,5 at. Produsele rezultate din cracare sînt introduse într-un răcitor care este montat solidar cu reactorul la partea inferioară a acestuia, și în care răcirea gazelor se poate face fie prin injectare de apă, fie prin injectare de petrol, în acest ultim caz răcitorul devenind un reactor secundar de piroliză. Tensiunea arcului voltaic atinge valoarea maximă de 2,8 kV, iar intensitatea curentului de 120 A. Gazele de reacție evacuate din răcitorul cu petrol trec printr-un separator în scopul eliminării picăturilor de lichid, într-un ciclon care are rolul de a elimina particulele solide și printr-un filtru cu saci introdus în același scop. Filtrul cu saci este încălzit cu aburi pentru prevenirea condensării apei. Apoi gazele astfel purificate sînt răcite la temperatura de 20—40°C pentru condensarea vaporilor de apă și după separarea acesteia sînt trecute printr-un turn de spălare cu hidroxid de sodiu pentru eliminarea acidului cianhidric.

În reactor atît pereții interiori ce vin în contact cu gazele, cît și electrozii sînt încălziți în interior cu un curent de apă folosind un gaz natural cu următoarea compoziție:

CH_4	89,2—91,3
C_2H_6	2,4—3,7
C_3H_8	1,1—1,16
nC_4H_{10}	0,20—0,30
i-C_4H_{10}	0,16—0,20
n C_5H_{12}	0,08—0,09
i-C_5H_{12}	0,12—0,13
N_2	4,3 —6,2

și un curent de 50—100 A la o tensiune de 0,88—2,55 kV pentru un debit de gaze de 50—70 N m³/oră se obține un amestec de gaze cracate cu următorul conținut în hidrocarburi nesaturate și aromatice:

acetilenă	16,6%
etilenă	0,76%
diacetilenă	0,33%
vinilacetilenă	0,1%
benzen	0,05%
acid cianhidric	0,19%

la un consum de 25 kW oră/N m³ de gaze.

Un alt procedeu interesant elaborat în Uniunea Sovietică îl constituie sinteza izoprenului pornind de la izobutenă și formaldehidă. Procedeul experimentat într-o instalație pilot cu o capacitate de 100 t/zi încă din anul 1954, este industrializat în prezent în două instalații. El constă în principal din formarea dintr-o moleculă de izobutenă și două molecule de formaldehidă de 4,4 dimetil 1,3-dioxan și din descompunerea acestora la izopren, formaldehidă și apă.

În proces, ca materie primă este folosit izobutanul cu un conținut maxim de 5% *n*-butan, care este supus dehidrogenării pînă la atingerea unui grad de conversie de aproximativ 50%. Amestecul de izobutan și izobutenă astfel rezultat fără nici o separare este barbotat într-o soluție de acid sulfuric diluat și formaldehidă, al cărui conținut în metanol nu trebuie să depășească 2%. Selectivitatea reacției de formare a dimetildioxanului atinge 93%, iar gradul de conversie a izobutenei la dimetildioxan 85%. Gazele nereacționate sînt supuse unei purificări pentru eliminarea *n*-butanului, iar izobutanul rămas este reintrodus la dehidrogenare. Dimetildioxanul format este extras din masa de reacție cu un aemestec de alcooli nesaturați și apoi izolat de aceștia prin fracționare. Apoi, dimetildioxanul purificat este supus unui proces de descompunere catalitică. Descompunerea dimetildioxanului decurge cu un randament de 85—90%, randamentul în izopren pur fiind de 80—85%. Formaldehida rezultată la descompunerea dimetildioxanului este introdusă în circuit. Produsele secundare mai importante care rezultă din acest proces în paralel cu izoprenul sînt alcooli cu punct de fierbere ridicat ce pot fi utilizați ca solvenți în industria lacurilor sau ca produse intermediare în industria rășinilor sintetice.

Izoprenul rezultat are o puritate de 99,6% și este apt pentru polimerizare.

Consumurile specifice de materii prime și utilizate pe tona de izopren sînt următoarele:

izobutenă		1 130 kg
formaldehidă		777 kg
acid sulfuric		42,5 kg
hidroxid de sodiu		31,5 kg
hidroxid de potasiu		1,1 kg
acid fosforic		0,5 kg
aburi de 16 at		9,3 kg
aburi de 6 at		14,3 kg
apa tehnologică		1,477 m³
apa de răcire		13 m³
agent de răcire	la 0°C	107 000 kcal
	la 7°C	145 000 kcal
	la 12°C	142 000 kcal
combustibil		1 330 000 kcal
energie electrică		246 kW/oră
azot comprimat		3 Nm³
aer comprimat		2 Nm³

La o tonă de izopren rezultă următoarele cantități de subproduse:

alcooli primari	130 kg
dioli	50 kg
trioli	25 kg
piperilenă și hexadienă	26 kg
metildihidropiran	52 kg
rezidii cu punct de fierbere ridicat	30 kg
alte produse	24 kg
ape reziduale	7 m³

Alcoolul butilic terțiar care constituie principalul alcool rezultat ca subprodus în acest procedeu poate fi deshidratat la izobutenă în prezența unui cationit drept catalizator pe baza unui procedeu pus la punct, de asemenea, în Uniunea Sovietică, procedeu ce asigură un grad superior de valorificare a izobutenei la izopren. Acest procedeu constă din trecerea alcoolului butilic terțiar printr-o coloană de 15 m înălțime și 2 m diametru prevăzută cu 20 de talere, iar la partea superioară cu un strat de 2,2 m înălțime cationit K.U-1 avînd granule cu diametre cuprinse între 0,3 și 2 mm. Căldura necesară reacției de deshidratare a alcoolului butilic terțiar este cedată de vaporii care se condensează așa încît reacția de deshidratare decurge în fază lichidă. Izobutena formată este separată prin răcirea gazelor rezultate

din coloană şi condensarea vaporilor de apă şi a alcoolului butilic terţiar care se reintroduce în coloană. Gradul de conversie al alcoolului butilic terţiar în izobutenă variază între 83 şi 95% în funcţie de viteza cu care trece alcoolul butilic terţiar prin stratul de catalizator, iar randamentul catalizatorului în kg de izobutenă pe metru cub de catalizator şi oră atinge maximum 108 kg la o temperatură în zona de reacţie de 90°C şi la o presiune de 0,55 at, debitul de alimentare al coloanei fiind de 1 430 kg/oră cu o rată de reflux de 1000 kg/oră şi cu un raport între cantitatea de reflux şi cea de materie primă de 0,7 condiţii în care gradul de conversie al alcoolului butilic terţiar este de 83%. În cazul unei conversii de 95%, cantitatea de izobutenă obţinută în kg pe metru cub de catalizator şi oră este de numai 73 kg, iar raportul dintre cantitatea de reflux şi materia primă de 1,2.

În domeniul obţinerii alcoolilor alifatici superiori este de menţionat procedeul sovietic de obţinerea alcoolilor secundari prin oxidarea directă a *n*-parafinelor. Aceşti alcooli prin sulfatare sau prin oxietilare pot fi utilizaţi ca detergenţi biodegradabili, ca agenţi de flotare, precum şi ca aditivi la uleiuri. De asemenea, ei pot fi folosiţi în industria tăbăcăriei, în industria parfumurilor, precum şi ca agenţi de extracţie a sărurilor metalelor rare.

Prepararea alcoolilor alifatici superiori prin oxidarea *n*-parafinelor prin procedeul menţionat cuprinde următoarele faze:

— oxidarea hidrocarburilor în fază lichidă în prezenţa acidului boric drept catalizator, la temperatura de 165—168°C folosind ca agent de oxidare un amestec de azot şi oxigen conţinînd 3,5—4% oxigen. Pe măsura formării lor alcoolii sînt esterificaţi, iar masa de reacţie rezultată, conţinînd în medie 30% alcooli este supusă distilării pentru separarea esterilor de hidrocarburile neoxidate care sînt reintroduse în instalaţia de oxidare.

— Hidroliza esterilor urmată de purificarea alcoolilor bruţi prin spălare cu alcalii şi distilare.

Consumurile specifice de materii prime şi utilităţi pe tona de alcooli graşi prin procedeul descris de oxidare directă a *n*-parafinelor şi prin procedeele uzuale de oxidarea parafinelor la acizi graşi urmată de hidrogenarea acestora la alcolii graşi sînt redate în tabela 1.

Tabela 1

Materii prime şi utilităţi	Procedeu de oxidare directă a parafinelor	Procedeu de hidrogenare a acizilor graşi
n-parafine	2 200 kg	2 423 kg
hidroxid de sodiu	12 kg	390 kg
carbonat de sodiu	—	448 kg
acid sulfuric	—	763 kg
permanganat de potasiu	—	50 kg
catalizator	—	16 kg
metanol	—	132 kg
combustibil	27 000 kcal	12 000 kcal
apă de răcire	1 000 m³	35 000 m³
energie electrică	2 000 kWh	3 000 kWh

Alcoolii graşi rezultaţi prezintă următorii indici de calitate:

indice de aciditate	—0
indice de esterificare	—4
indice de iod	8
conţinut în hidrocarburi	3,0—4,5%

În R. S. Cehoslovacă s-a pus la punct un procedeu interesant de obţinerea metilclorxilanilor ce constituie produse intermediare în fabricarea siliconilor. Aceasta constă din trecerea vaporilor de clorură de nitril peste siliciu la temperaturi variind între 270 şi 350°C în prezenţa cuprului drept catalizator. Siliciul măcinat într-o moară cu bile pînă la obţinerea unor particule de 0,1—0,2 mm, este introdus apoi într-un tambur de amestecare unde i se adaugă pulberea fină de cupru în proporţie de 7—10%. Acest amestec de pulberi este introdus într-un reactor vertical cu ajutorul unui curent de azot încălzit la 250°C. În acest reactor pe la partea inferioară se introduce la presiunea de 5—6 at clorura de metil vaporizată şi preîncălzită. Reacţia decurge la temperaturi variind între 250 şi 350°C degajînd între 550 şi 600 kcal/kg de produs şi producînd în medie între 140 şi 160 g de produs pe kg de masă de pulbere şi oră ceea ce reprezintă o conversie de 70—75% a clorurii de metil şi de 80% a siliciului.

Produsele rezultate din reacţie sub formă de vapori trec printr-un filtru într-un condensator din care metilclorsilanii se separă sub formă lichidă în timp ce clorura de metil nereacţionată se recuperează şi se reintroduce în circuit.

Masa pulverulentă din reactor epuizată este evacuată fierbinte prin mijloace pneumatice şi trimisă la secţia de recuperarea cuprului.

Metilclorsilanii bruţi sînt purificaţi într-o serie de coloane de distilare. Pentru recuperarea clorurii de metil nereacţionată care se separă şi din procesul de distilare al metilclorsilanilor absorbţia acesteia din gazele reziduale se face în monoclorbenzen din care se desoarbe prin distilare.

În domeniul fabricării monomerilor

şi a altor produse intermediare aromatice principale sînt de semnalat următoarele tehnologii puse la punct în ultimii ani în Europa.

Un procedeu sovietic pentru obţinerea clorurii de vinil din acetilenă diluată rezultată prin combustia parţială a metanului. Elaborarea acestui procedeu a fost generată de faptul că cheltuieli legate de separarea şi purificarea acetilenei rezultată prin combustia parţială a metanului sînt de acelaşi ordin de mărime ca şi cele legate de obţinerea acestuia, aşa încît obţinerea clorurii de vinil direct din gazele cracate aduce economii importante atît în ceea ce priveşte investiţiile, cît şi cheltuielile de exploatare ale instalaţiei. În acest procedeu gazele rezultate de la piroliză conţinînd 6—8% acetilenă sînt comprimate la 5—8 at şi trecute printr-o coloană cu silicagel pentru uscare apoi ele sînt amestecate cu acid clorhidric şi introduse într-un reactor tubular conţinînd 61 de ţevi de 2 m lungime şi 25,3 mm diametru. Ţevile reactorului sînt umplute cu cărbune activ conţinînd 10% clorură mercurică. În spaţiul intertubular circulă un circuit de ulei care serveşte la pornire, la încălzirea reactorului, iar în funcţionare la răcirea acestuia. Gazele rezultate din reactor trec printr-o coloană de adsorbţie în care circulă monoclorbenzen şi apoi printr-un turn de spălare cu apă pentru reţinerea acidului clorhidric după care gazele reziduale sînt eliminate în atmosferă. Clorbenzenul evacuat din coloană care conţine clorura de vinil formată în reactor este preîncălzit şi introdus într-o coloană de desorbţie pentru separarea clorurii de vinil, după care este reintrodus în circuit. Clorura de vinil brută eliminată din coloana de desorbţie este distilată pentru eliminarea fracţiunilor uşoare şi apoi răcită şi depozitată sub o pernă de azot. Reactorul de obţinere a clorurii de vinil funcţionează în următoarele condiţii:

presiunea parţială a acetilenei	0,24—0,39
temperatura catalizatorului	110—125°C
raport molar $HCl:C_2H_2$	1—1,5
viteza spaţială	104—168 kg/m³ oră.

Randamentul în clorură de vinil raportat la acetilenă prin acest procedeu este de 98,6—100% care este superior randamentului atins la hidroclorurarea acetilenei concentrate. În produsele secundare de reacţie ale procedeului descris nu s-a semnalat apariţia 1,1-dicloretanului.

În fabricarea caprolactamei din toluen Societatea Snia Viscosa a pus la punct un nou procedeu care constă din oxidarea toluenului cu aer la acid benzoic în prezenţa sărurilor de cobalt drept catalizatori. Acidul benzoic este apoi hidrogenat la acidul ciclohexancarboxilic şi apoi decarboxilat şi trecut în ciclohexanonoximă folosind acidul nitroxilsulfuric în oleum. Oxima formată trece imediat prin transpoziţie Beckman în caprolactamă. Oxidarea toluenului cu aer decurge în fază lichidă la presiunea de 10 atmosfere în prezenţă de catalizatori în soluţie apoasă. Acidul benzoic rezultat este separat de toluenul nereacţionat şi de gudroanele formate prin distilare şi apoi supus hidrogenării sub presiune în prezenţa paladiului drept catalizator. Pentru obţinerea acidului nitroxilsulfuric se arde un curent de amoniac în aer în prezenţa unui catalizator de platin la temperatura de 600°C cu formarea de oxid şi bioxid de azot. Aceste gaze sînt răcite la temperatura de 0°C, şi apoi absorbite în oleum pentru a se forma o soluţie de acid nitroxilsulfuric de 75%. Această soluţie este amestecată cu acidul ciclohexan carboxilic şi cu oleum cu formare de caprolactamă. Acidul sulfuric în exces este neutralizat cu amoniac cu formare

de sulfat de amoniu, iar caprolactama brută este purificată prin extracţia cu solvenţi şi apoi prin distilare.
Consumurile specifice de materie primă pe tona de caprolactamă prin procedeul descris sînt următoarele:

toluen	1 100 kg
amoniac	1 300 kg
oleum	3 000 kg
hidrogen	800 Nm^3

Ca subprodus rezultă pentru o tonă de caprolactamă 4,2 t sulfat de amoniu. Procedeul descris a fost aplicat industrial într-o instalaţie de 16 000 t/an, şi este în curs de construcţie o a doua instalaţie cu o capacitate de producţie anuală de 80 000 t caprolactamă pe baza aceluiaşi procedeu.
Cu prilejul punerii la punct a acestui procedeu s-a pus de fapt la punct procedeul continuu de fabricare a acidului benzoic prin oxidarea toluenului cu aer. Această parte a tehnologiei de fabricaţie a caprolactamei este oferită de Snia Viscosa separat ca procedeu de obţinere a acidului benzoic tehnic sau farmaceutic prin proces continuu. Ca procedeu separat el este aplicat într-o instalaţie de 20 000 t/an în Italia, cea de-a doua, cu o capacitate de producţie de 110 000 t/an acid benzoic, fiind în curs de construcţie. Toluenul este oxidat cu aer la 10 at în prezenţa unei soluţii apoase de acetat de cobalt la temperaturi de 200°C. La trecerea prin reactor, în medie numai 33% din toluenul introdus este oxidat la acid benzoic, cu un randament de 93%. După oxidare masa de reacţie este supusă distilării la presiune atmosferică — pentru separarea toluenului nereacţionat care se reintroduce în reactor de catalizator care se recuperează din gudroane şi de acidul benzoic care constituie produsul finit. Pentru obţinerea unei tone de acid benzoic tehnic folosind toluenul de nitrare sînt necesare 830 kg toluen şi 0,3 kg acetat de cobalt.
Pentru purificarea caprolactamei s-au elaborat numeroase procedee, cele mai multe constînd din extracţia acesteia din masa de reacţie cu tricloretilenă urmată de extracţia caprolactamei din soluţia de tricloretilenă cu apă şi de recuperarea tricloretilenei. Un nou procedeu sovietic de purificare a caprolactamei constă din înlocuirea parţială a tricloretilenei cu acid sulfuric sau cu masa acidă rezultată la transpoziţia Beckmann a ciclohexanonoximei.
În acest procedeu caprolactama brută este extrasă cu tricloretilenă regenerată, iar din extrasul rezultat caprolactama este extrasă cu apă, obţinîndu-se o soluţie apoasă de caprolactamă care este concentrată prin evaporarea cu cristalizare a caprolactamei. Tricloretilena folosită este tratată cu un agent de regenerare, spălată cu apă şi apoi reutilizată. Apele de spălare sînt saturate cu amoniac şi folosite la neutralizarea produselor de regenerare obţinute după prelucrarea tricloretilenei. Soluţiile neutre astfel rezultate sînt decantate, separîndu-se două straturi: cel superior care se supune unei noi extracţii cu tricloretilenă regenerată pentru recuperarea caprolactamei şi stratul inferior ce conţine o soluţie de sulfat de amoniu care se supune concentrării pentru obţinerea sulfatului de amoniu cristalizat.
În fabricaţia răşinilor epoxidice şi ale policarbonaţilor, obţinerea difenilolpropanului (bisfenolul) constituie o problemă cheie. Conform unui procedeu pus la punct de societatea Progil-Electrochimie din Franţa, fenolul este condensat cu acetonă în prezenţa unui catalizator într-o serie de reactoare montate în cascadă folosind în reacţie de formare a bisfenolului un exces de fenol în raport cu acetona. Din masa de reacţie rezultată bisfenolul se separă prin distilare. Fenolul în exces recuperat la distilare se reintroduce în reactor. Bisfenolul finit rezultat prin distilare este suficient de pur pentru a putea fi utilizat în scopurile menţionate.
Tot în fabricaţia bisfenolului este de remarcat o interesantă îmbunătăţire adusă de un grup de cercetători din U.R.S.S. care în loc să folosească acizi minerali drept catalizatori, în reacţia de condensare a fenolului cu acetona, folosesc drept catalizatori răşina schimbătoare de ioni KU-2 care conţine grupări de divinil benzen în proporţie de 2—8% şi etilmercaptanul drept promotor. În prezenţa acestora, raportul optim dintre cei doi reactanţi fenol şi acetonă este de 3,7 pînă la 5 la 1 catalizatorul folosit avînd o activitate mai mică la raporturi mai mari. Temperatura de reacţie nu trebuie să depăşească 60°C întrucît se formează produse secundare nedorite, iar conţinutul în apă al celor doi reactanţi nu trebuie să depăşească 0,3%. În aceste condiţii viaţa catalizatorului este apreciată la 1 000 ore de funcţionare.
În acest procedeu fenolul, acetona şi etilmercaptanul sînt introduşi într-un reactor umplut cu răşină schimbătoare de ioni KU-2 utilizată drept catalizator. Masa de reacţie evacuată din reactor este trecută într-o coloană de distilare din care se separă acetona nereacţionată şi o parte din fenolul nereacţionat. Produsele ce se evacuează pe la baza acestei coloane sînt introduse într-o a doua coloană în care are loc separarea fenolului. Difenilolpropanul brut este recristalizat într-un solvent organic, uscat şi măcinat. Soluţiile rezultate de la recristalizare sînt supuse distilării pentru recuperarea solventului şi reutilizarea acestuia, iar reziduul de la distilare este introdus împreună cu amestecul de fenol şi acetonă în reactor.
În fabricarea aminelor aromatice prin hidrogenarea nitroderivaţilor corespunzători în fază lichidă sub presiune, este de menţionat un procedeu sovietic care se aplică în fabricarea anilinei, ortotoluidinei, xilidinei, meta şi para-cloranilinei sau a 3,4-dicloranilinei. Drept catalizatori de hidrogenare se foloseşte nichelul sau platina pe suport de cărbune. Cantitatea de catalizator necesară este de 1 litru pentru 800 g/oră de nitroderivat, iar viaţa catalizatorului este apreciată între 3 şi 6 luni de funcţionare, procesul decurge la temperaturi între 80 şi 230°C în condiţii adiabatice în sensul că căldura de reacţie este preluată de produsele rezultate din reacţie şi de excesul de hidrogen. Procedeul poate fi aplicat şi la reducerea nitroderivaţilor alifatici, a nitrililor sau a compuşilor nesaturaţi. Reactorul folosit pentru hidrogenare este un reactor de presiune înaltă cu două mantale cilindrice concentrice, în cea interioară fiind introdus catalizatorul în straturi compacte separate de restul spaţiului prin cîte două talere sită. La o coloană de hidrogenare cu o înălţime a stratului catalitic de 8—10 m, viteza liniară a hidrogenului nu depăşeşte 0,15—0,20 m/sec, iar viteza lichidului 0,1—0,15 cm/oră. Pierderea de presiune în stratul de catalizatori este de sub 20—25 kg/cm^3. Raportul dintre înălţimea stratului de catalizator şi diametrul acestuia nu trebuie să fie mai mic de 10: 1.
Nitroderivaţii sînt introduşi în coloana de reacţie pe la partea inferioară, iar anumite formaţii sînt evacuate pe la partea superioară. Hidrogenul este introdus în corpul reactorului pe la partea superioară a coloanei şi în spaţiul dintre cele două mantăi pe la partea inferioară a coloanei.
Rezultatele obţinute în acest procedeu sînt redate în tabela 2.

Tabela 2

Nitroderivatul	Debitul g/l catalizator, ore	Viaţa catalizatorului ore		Cantitatea de amină obţinută	
		fără regenerare	cu regenerare	kg pe l de calizator	pe kg de metal activ
Utilizînd nichel pe suport de cărbune					
nitrobenzen	800	2 500	4 800	2 910	35 200
o-nitrotoluen	500	1 400	2 600	1 015	12 300
nitroxileni	500	3 300	5 000	2 000	24 200
Utilizînd platin pe suport de cărbune:					
— *m*-clornitrobenzen	250—300	3 000	—	730	292 000
— *p*-nitroclorbenzen	250—300	2 500	—	610	244 000
— 3,4-diclornitrobenzen	250	2 400	—	505	101 000

În industria anorganică sînt de semnalat următoarele progrese mai importante realizate în Europa. În industria acidului sulfuric, în majoritatea instalaţiilor, purificarea gazelor conţinînd bioxid de sulf se realizează prin răcirea acestora, precipitarea electrostatică a pulberilor, uscarea gazelor şi apoi reîncălzirea acestora la o temperatură apropiată de cea a reacţiei de oxidare în prezenţa catalizatorilor pe bază de oxizi de vanadiu. Un procedeu sovietic nou denumit procedeul CO, gazele fierbinţi rezultate de la prăjirea sulfurilor sînt trecute direct în reactorul de contact numai după o precipitare electrostatică a pulberilor. După oxidare, gazele sînt trecute printr-un turn în care are loc condensarea acidului sulfuric format, iar ceaţa necondensată este reţinută prin filtre cu fibre şi apoi printr-un precipitator umed.

Procedeul a fost aplicat iniţial într-o instalaţie pilot de cinci t/zi şi apoi pe scară industrială într-o instalaţie de 150 t/zi începînd din anul 1963 în paralel cu o instalaţie de aceeaşi capacitate prin procedeul convenţional. Amîndouă instalaţiile au fost alimentate cu bioxid de sulf provenit din prăjirea unor concentrate de sulfură de zinc. Investiţiile instalaţiei ce funcţionează prin procedeul CO sînt cu 24% mai reduse, iar cheltuielile de întreţinere sînt cu 75% mai reduse decît în instalaţia similară ce funcţionează prin procedeul convenţional. Pe baza rezultatelor obţinute, sînt în curs de montare două instalaţii noi, una de 200 t/zi şi cealaltă de 500 t/zi acid sulfuric, folosind ca materie primă pirita. Procedeul poate fi aplicat şi la alte materii prime. Procedeul este brevetat în Anglia, Belgia, India, Franţa, Republica Federală a Germaniei, Italia, Japonia şi în alte ţări.

În cazul folosirii sulfurii de zinc ca sursă de sulf aceasta este prăjită într-un cuptor cu pat fluidizat în condiţii controlate pentru ca majoritatea arsenului să rămînă în cenuşă. Gazele rezultate sînt trecute printr-un filtru electric şi apoi trecute direct în soba de contact la temperatura de 450°C. O răcire intermediară se realizează prin adaos de aer rece şi prin supraîncălzirea de abur în unele schimbătoare de căldură introduse în circuitul gazelor la ieşirea din reactor înainte de introducerea acestora într-o coloană cu umplutură în care are loc condensarea acidului sulfuric. Apoi gazele sînt trecute prin filtre cu materiale fibroase, filtre electrostatice şi apoi eliminate în atmosferă.

Cantităţile de arsen existente în gazele de ardere sînt reţinute în primul strat catalitic din soba de contact care sînt înlocuite o dată pe an cu catalizator proaspăt, celelalte straturi de catalizator netrebuind să fie înlocuite la o perioadă mai mică de 5 ani. Fluorul existent în minereuri care constituie o otravă pentru catalizator ca urmare a atacării silicei din suportul acestuia cu formarea acidului hidrofluosilicic nu constituie un pericol întrucît umiditatea gazelor permisă în procedeul CO deplasează echilibrul reducînd la minimum atacul silicei din suportul catalizatorului. Turnul cu umplutură folosit pentru condensarea acidului sulfuric poate fi înlocuit cu o coloană cu talere perforate în care acidul sulfuric se concentrează prin evaporarea apei ca efect al căldurii de absorbţie.

În instalaţiile cu dublă conversie de tipul celor construite pentru capacităţi de 500 t/zi gazele filtrate sînt trecute prin prima sobă de contact cu catalizatorul în strat fix sau fluidizat şi de acolo într-o coloană de condensare a acidului sulfuric, apoi printr-un filtru cu material fibros şi unul electric, după care sînt introduse într-o a doua sobă de contact. În instalaţiile de dublu contact realizate prin procedeul CO rezultă circa 60% din producţie sub formă de acid sulfuric tehnic şi 40% sub formă de acid sulfuric pur. Parţial producţia se poate realiza şi sub formă dc oleum.

Compoziţia gazelor cu care s-au alimentat sobele de contact este următoarea:

pulberi	mg/m³	36
arsen	mg/m³	6
fluor	mg/m³	32
hidroxid de sulf, %		6,5
grad de conversie, %		97,2
umiditate în gaze în g/m³		
după condensare		45
după trecerea prin filtru cu material fibros		0,48
după filtru electrostatic		0,02

Investiţiile pe ansamblul instalaţiei şi pe secţii pentru procedeul CO şi procedeul convenţional considerînd valoarea totală a investiţiilor pentru procedeul convenţional egală cu 100 sînt următoarele:

	Procedeul CO	Procedeul convenţional
Investiţie totală din care:	76	100
Depozitarea materiilor prime	8	8
Prăjirea şi desprăfuirea gazelor	39	35
Spălarea şi uscarea gazelor	0	28
Oxidarea catalitică a SO_2	13	13
Absorbţia SO_3 sau condensarea acidului sulfuric	10	10
Depozitarea acidului	6	6

Consumul de materii prime pentru tona de acid sulfuric monohidrat pornind de la pirită cu un conţinut în sulf de 45% raportat la substanţa uscată este următorul:

	Procedeul CO	Procedeul convenţional
Pirită, kg	800	800
Energie electrică, kWh	70	93
Apa de răcire, (25°C) m³	50	100
Abur rezultat, (40 at) t	1,1	—
Manoperă relativă	125	100
Costuri relative de exploatare	85	100
Concentraţia acidului sulfuric, %	93 ± 0,5	
Conţinutul în sulf al cenuşii	0,7	

În fabricaţia acidului sulfuric mai este de menţionat un interesant procedeu sovietic care combină procedeul de contact cu procedeul cu oxizi de azot. În cazul folosirii sulfului elementar ca materie primă gazele de combustie rezultate conţinînd pînă la 13% S. şi avînd temperaturi de 1 100°C după ce sînt parţial răcite pentru valorificarea parţială a căldurii de combustie, sînt împărţite în două circuite. Primul circuit conţinînd circa 30% din volumul gazelor merg pe o instalaţie cu oxizi de azot în timp ce cel de-al doilea circuit conţinînd 70% din volumul de gaze după ce sînt diluate cu aer preîncălzit merg la o sobă de contact şi de acolo într-un turn de concentrare-absorbţie a instalaţiei cu oxizi de azot. Secţia de oxidare a bioxidului de sulf cu ajutorul oxizilor de azot cuprinde patru turnuri de reacţie, trei turnuri de absorbţie şi un turn de oxidare. Toate cele şapte turnuri, cu excepţia celui de-al patrulea turn de reacţie, precum şi turnul de oxidare sînt umplute cu inele Raschig de 50 × 50 mm. Gazele reziduale purificate printr-un filtru electric sînt evacuate în atmosferă.

Reactorul de contact conţinînd 4 tone de catalizator de pentoxid de vanadiu granulat, are evacuarea gazelor dispusă central, iar admisia pe la partea superioară lateral.

Pentru o producţie zilnică de 203 kg acid sulfuric pe metru cub de volum de instalaţie, procedeul duce la un consum de acid azotic de 7 kg/t de acid sulfuric.

Gazele ce se evacuează în atmosferă conţin 0,16% bioxid de sulf şi 150 mg de acid sulfuric antrenat pe metru cub.

Compoziţia gazelor în % volum în diferite faze de fabricaţie este următoarea:

	SO_2	$NO + NO_2$
Înainte de denitrificare	14,00	
După denitrificare	9,65	9,81
Înainte de concentrator-absorber	5,44	
După concentrator-absorber	1,53	9,90
După primul turn	1,41	10,29
După al doilea turn	0,35	5,54
După turnul de oxidare	0,26	4,18
După al treilea turn	0,17	0,68
După al patrulea turn	0,17	0,34
După al cincilea turn	0,16	0,05

Tot în domeniul industriei chimice anorganice este de menţionat un interesant procedeu de obţinere a acidului clorhidric prin hidroliza clorurilor metalice aparţinînd societăţii britanice Woodale-Duckham. Procedeul se aplică în principal la regenerarea acidului clorhidric destinat decapării metalelor, precum şi la prepararea unor oxizi metalici de mare puritate. Cu toate că procedeul nu şi-a găsit încă aplicaţii industriale largi îmbu-

nătăţirile recente aduse permit să se întrevadă utilizarea lui în viitorul nu prea îndepărtat.

În principiu procedeul constă din pulverizarea soluţiei de cloruri într-un curent de combustibil lichid sau de gaze naturale într-un reactor cilindric vertical. În timpul căderii particulelor prin reactor clorurile sînt hidrolizate la oxizi care se colectează la partea interioară a reactorului. Produsele de ardere conţinînd vapori de apă şi acid clorhidric se evacuează pe la partea superioară a reactorului şi după ce sînt trecute printr-un ciclon menit să reţină ultimile particule de oxizi, sînt trecute printr-un absorber pentru reţinerea acidului clorhidric. Concentraţia acidului clorhidric recuperat variază în funcţie de concentraţia în cloruri a soluţiei folosite ca materie primă, între 18 şi 33%. Acidul clorhidric este fie absorbit adiabatic, fie condensat sub forma unei soluţii concentrate. Cantitatea de căldură necesară prelucrării unui metru cub de soluţii reziduale de cloruri variază între 0,7 şi 1 mil de kcalorii. Necesarul de energie electrică variază între 30 şi 50 kWh, iar necesarul de apă tehnologică între 0,1 şi 1 m^3. Procedeul descris nu generează pe reziduale.

În fabricarea clorurii de magneziu în Uniunea Sovietică s-a pus la punct un procedeu economic ce foloseşte ca materie primă oxidul de magneziu şi gazele reziduale rezultate de la fabricarea superfosfatului din apatită.

Prin dizolvarea în apă a gazelor reziduale de la fabricarea apatitei se formează acid fluosilicic care atacă oxidul de magneziu cu formare de fluorură de magneziu, bioxid de siliciu şi apă. Oxidul de calciu reacţionează la fel formînd fluorură de calciu. Precipitatul de bioxid de siliciu rezultat la formarea ambelor fluoruri se solubilizează prin adaos de bifluorură de amoniu. Din soluţie se precipită fluorura de magneziu care se separă, iar soluţia mumă conţinînd 16—18% fluosilicat de amoniu se reintroduce în proces.

Atacul magnezitei cu acid fluosilicic are loc într-un reactor încălzit cu aburi la temperatura de 60—70°C. După circa trei ore, se adaugă o cantitate de bifluorură de amoniu de 35—40%. Dizolvarea bioxidului de siliciu durează circa două ore la temperatura de 70—80°C.

După cristalizarea fluorurii de magneziu soluţia este centrifugată, iar cristalele de fluorură de magneziu spălate cu apa, care este colectată şi utilizată parţial pentru dizolvarea bifluorurii de amoniu şi parţial pentru absorbţia gazelor fluorurate de la fabricarea apatitei. După spălare cristalele de fluorură de magneziu sînt supuse uscării cu ajutorul gazelor de ardere, din care pulberea de fluorură de magneziu este separată în cicloane. Gazele reziduale sînt eliminate în atmosferă după ce au fost în prealabil spălate cu apă. Apa de spălare se colectează şi este folosită la spălarea cristalelor de fluorură de magneziu pe centrifugă.

Pentru o tonă de produs finit conţinînd minimum 76% fluorură de magneziu şi maximum 6% fluorură de calciu, maximum 10% oxid de magneziu, maximum 1,5% umiditate, maximum 1% fier şi sub 0,45% sulfaţi exprimaţi, ca SO_4, consumul de materii prime este următorul:

oxid de magneziu 83%	0,75 t
acid fluosilicic 100%	0,744 t
bifluorură de amoniu 70%	1,7 t

În industria îngrăşămintelor compuse

concernul ICI a elaborat un nou procedeu care constă în principal din neutralizarea cu amoniac gazos atît a acidului azotic, cît şi a celui fosforic. Pentru îngrăşăminte conţinînd peste 60% din cele două săruri de amoniu, materialul din granulator este uscat autotermic şi răcit într-un singur uscător rotativ. Produsele rezultate sînt mai dense şi necesită prelucrări mai reduse în vederea îmbunătăţirii proprietăţilor de neaglomerare.

Instalaţia constă în principal dintr-un reactor în care are loc neutralizarea acizilor azotic şi fosforic cu amoniac gaz. Raportul N/P a fosfatului de amoniu este de 1,2—1,4 la un *p*H de 6,3, iar conţinutul în apă al amestecului variază între 15 şi 30%. În vederea prescrierii posibilităţilor de descompunere a azotatului de amoniu care este exploziv se iau măsuri de tehnica securităţii corespunzătoare. Astfel se exclud substanţele organice, iar amoniacul lichid se filtrează înainte de utilizare pentru a separa uleiul eventual antrenat. Temperatura de neutralizare este limitată la 140°C prin reglarea concentraţiei şi temperaturii acizilor azotic şi fosforic introduşi în neutralizator. Excesul de amoniac ce se evacuează din neutralizator este absorbit într-un scruber prin care circulă o soluţie de acid fosforic de 36—42%. Soluţia rezultată de la neutralizator este trecută printr-un evaporator cu film în cădere executat din oţel inoxidabil în care apa este evaporată cu ajutorul unui curent de aer şi amoniac. Topitura rezultată de la evaporator conţine 1—4% apă şi este evacuată la 150—180°C la granulator unde este amestecată cu săruri de potasiu. Granulele sînt introduse apoi într-un uscător-răcitor rotativ, în care agentul de răcire este aerul. După răcire la 40—45°C granulele sînt trecute printr-un separator din care pulberile de dimensiuni mici sînt reintroduse în granulator. Îngrăşămîntul compus, astfel preparat este supus unui tratament de antiaglomerare prin tratare cu ulei şi cu pulbere de protecţie într-un tambur rotativ.

Randamentele în elemente nutritive ale acestui procedeu sînt următoarele: 99% în K_2O, 98,5% în P_2O_5, 99% în HNO_3 şi 97—98,5% în NH_3.

Pentru un îngrăşămînt de tipul 17 : 17 : 17, pentru o instalaţie de 25 t/oră consumurile specifice sînt următoarele:

Potasă cu 60% K_2O	286 kg
Acid fosforic cu 28% P_2O_5	616 kg
Acid azotic cu 57% HNO_3	472 kg
Amoniac	137 kg
Ulei pentru acoperirea granulelor	3 kg
Pulberi pentru acoperirea granulelor	5 kg
Aburi de o atmosferă	60 kg
Aburi de 12 at	370 kg
Energie electrică kWh	28

Creşterea preţului sulfului şi ca urmare şi creşterea preţului acidului sulfuric din ultimii ani au determinat extinderea pe scară tot mai mare a fabricării de îngrăşăminte fosfatice prin atacul fosforitelor cu acid azotic. În fabricaţia nitrofosfaţilor, o problemă deosebită o constituie eliminarea azotatului de calciu, întrucît dacă acesta se găseşte în produsul finit sub formă de tetrahidrat, condiţiile de depozitare a produsului finit devin dificile, iar dacă se găseşte sub orice alte forme el intervine ca diluant, reducînd valoarea nutritivă totală a îngrăşămîntului. Una din căile de eliminare a calciului constă din utilizarea unui amestec de acizi în procesul de fabricare a nitrofosfaţilor, care au imprimat procedeelor denumiri corespunzătoare: procedeul sulfonitric, procedeul fosfonitric şi procedeul carbonitric. În general, toate cele trei procedee menţionate prezintă două dezavantaje principale: o solubilitate redusă în apă a P_2O_5 şi o concentraţie relativ redusă în elemente fertilizante. În ceea ce priveşte conţinutul de P_2O_5 solubil în apă este zero pentru procedeul carbonitric şi către 30 şi 40% pentru procedeul sulfonitric şi fosfonitric. În procedeul sulfonitric fosfatul dicalcic rămas în produsul finit poate fi redus prin creşterea cantităţii de acid sulfuric adăugat, pînă ce tot calciul precipită ca sulfat. În procedeele sulfonitric şi fosfonitric se obţine o reducere a raportului N: P_2O_5 prin reducerea azotului nitric, fapt ce aduce avantaje din punct de vedere agronomic. Consumurile specifice de materii prime şi utilităţi în procedeele de obţinere a nitrofosfaţilor folosind amestec de acizi, realizate de societatea Potasse et Engrais Chimique (PEC), sînt redate în tabela 1: Materii prime utilităţi.

Tabela 1

Materii prime, utilităţi	Procedeul fosfonitric 16 : 23 : 0	Procedeul sulfonitric 14 : 14 : 0	Adaos de K_2SO_4 11 : 12 : 12	Procedeul carbonitric 16 : 14 : 0
Faza de acidulare				
— rocă fosfatică	0,401 t	0,429 t	0,364 t	0,428 t
— acid azotic 50%	0,760	0,664	0,694	0,786
Faza de amonizare				
— acid fosforic 54% P_2O_5	0,184	0,184		
— amoniac	0,103	0,090	0,047	0,099
— acid sulfuric 100%		0,143		
— bioxid de carbon				0,073
— sulfat de magneziu ca monohidrat				0,026
— agent de acoperire	0,010 t	0,010 t	0,007 t	0,010 t
— umplutură		0,030	0,010	
— combustibil	0,080	0,055	0,050	0,080
— energie electrică, kWh	80	70	60	75

O altă metodă de eliminare a azotatului de calciu constă din adaosul de sulfat de amoniu. Printre procedeele realizate care aplică această metodă figurează procedeul DSM Power Gas, procedeul Chemico şi procedeul Agri-Chemical. În procedeul DSM Power Gas, roca fosfatică este acidulată cu acid azotic la 65°C, iar masa rezultată este amestecată cu sulfat de amoniu la 55°C în alte reactoare, în care din azotatul de calciu se formează sulfat de calciu dihidrat şi azotat de amoniu. Sulfatul de calciu format este separat prin filtrare. Masa de reacţie filtrată este neutralizată cu amoniac la presiunea atmosferică la temperaturi variind între 105 şi 110°C. Pentru eliminarea urmelor de apă din produsul finit înainte de granulare, acesta este supus concentrării într-o baterie de evaporatoare încălzite cu apă. Precipitatul de sulfat de calciu este tratat cu o soluţie de carbonat de amoniu de 52—53% cu formare de carbonat de calciu, care precipită, şi sulfat de amoniu, care se obţine sub forma unei soluţii de 38%, ce se reintroduce în circuit. Pentru obţinerea unor îngrăşăminte complexe cu următoarele caracteristici:

Tipul îngrăşământului	22:22:0	26:13:0
P_2O_5 solubil în apă, %	89	92
Randament în N	97,8	97,8
Randament în P_2O_5	96,3	96,1

consumurile specifice sînt următoarele:

Rocă fosfatică, t	0,459	0,416
Acid fosforic 100% P_2O_5, t	0,285	—
Acid azotic 55%, t	0,742	—
Acid azotic 57%, t	—	0,954
Amoniac 100%, t	0,038	0,062
Agent de acoperire, t	0,026	0,026
Abur	1,865	1,565
Energie electrică, kWh/t	23,6	25,4
Apă, m^3	72	56

Procedeul Chemico se deosebeşte de cel descris numai prin faptul că prin amonizare se obţin ca produse finite azotatul de amoniu şi fosfatul monoamonic. Evitarea formării sulfatului diamonic este asigurată prin realizarea amonizării la un *p*H de 3,5. După amonizare, masa de reacţie conţinînd în medie 58% apă este concentrată într-un evaporator sub vid, la un conţinut de 20% apă, şi apoi este supusă cristalizării sub vid. În cristalizor, fosfatul monoamonic precipită într-o formă uşor separabilă, prin centrifugare. Produsul separat este redizolvat în apă şi apoi granulat, iar azotatul de amoniu este granulat separat. Procedeul Chemico permite obţinerea unor produse cu un raport $N:P_2O_5$ de 1,73:1, în condiţii mai avantajoase decît pe linia fosfatului diamonic sau pe linia atacului fosfonitric. Procedeul Agri Chemical este mai flexibil decît procedeele descrise anterior, permiţînd obţinerea unor îngrăşăminte cu un raport $N:P_2O_5$ de 0,67:1. În acest procedeu, atacul rocilor fosfatice are loc cu un amestec de acid azotic, sulfat de amoniu, în care cantitatea de acid azotic utilizată corespunde cantităţii de calciu, fie şi aluminiu din rocă, iar cantitatea de sulfat de amoniu este echivalentă stoichiometric cu cea de calciu. După separarea gipsului, rezultă un amestec de azotat de amoniu-acid fosforic care este concentrat pînă la o umiditate de 12%, după care cristalizează azotatul de amoniu. Acesta este separat prin centrifugare şi apoi granulat, iar soluţia de acid fosforic este neutralizată cu amoniac la un *p*H de 5,3. Pentru o tonă de îngrăşămînt 17:17:17, consumurile specifice de materii prime sînt următoarele:

Roci fosfatice, t	0,61
Acid azotic 100%, t	0,73
Amoniac 100%, t	0,25
Bioxid de carbon, t	0,28
Carbonat de potasiu 65% K_2O, t	0,27
Agent de acoperire, t	0,02
Abur, t	0,85
Energie electrică, kWh/t	48
Apă, m^3	1,36

Rezultă în paralel:

— Azotat de amoniu 100%, t	0,50
— Carbonat de calciu, t	0,71

★ ★ ★

În Canada, la Bernic Lake, s-a deschis o mină de tantal ce va produce zilnic circa 650 kg concentrat cu 50% Ta_2O_5. Producţia anuală se evaluează la 228 000 kg concentrat, rezervele fiind evaluate la circa 1,9 mil. t minereu cu 0,23% oxid de tantal. Preţul de cost al unui kilogram de concentrat va fi de circa 15 $. Peste 75% din producţia de tantal se foloseşte în industria electronică, restul în industria chimică pentru construirea utilajelor rezistente la coroziune în energia nucleară, în aeronautică. Creşterea anuală a consumului a fost destul de constantă, şi anume 10—15%.

★

În India la Baroda lîngă Bombay se construieşte cu ajutorul tehnic al unei firme franceze, o fabrică de apă grea după procedeul amoniac—hidrogen pus la punct de L'Air Liquid. Instalaţia va produce anual 67 t şi va costa 11 mil $. Apa grea se va folosi la cele două reactoare proiectate şi construite în colaborare cu Canada, pe care India l-a adoptat în cadrul programului său de dezvoltare a energiei nucleare. Construcţia uzinei va dura 18—24 luni.

★

În Anglia, la Baglan Bay, se construieşte o instalaţie ce va produce anual circa 230 000 t stiren după un nou procedeu pus la punct de Societatea Monsanto, care duce la economii anuale de 500 000 $, ceea ce reprezintă 16% din preţul de cost. Procedeul aplică tehnologia clasică de alchilare a benzenului cu etilenă în prezenţa unui complex anhidru. Transformarea etilenbenzenului în stiren se realizează prin dehidrogenare cu vapori de apă. După noua metodă consumul de abur este de numai 4,6 kg în loc de 6,6 kg pe kilogramul de stiren, de unde economiile menţionate. Aceste economii rezultă din schimbarea temperaturii şi presiunii de lucru, precum şi a geometriei reactorului de dehidrogenare.
Investiţiile sînt evaluate la 13 mil $.

★

În Ungaria a fost de curînd pus la punct în fază-pilot un nou procedeu de recuperare a manganului pe cale hidrometalurgică, din minereuri sărace de carbonaţi şi oxizi.
Tratarea minereurilor manganoase cu acizi sulfuros şi sulfuric a atras atenţia în S.U.A. încă din 1940, oxizii de mangan precipitîndu-se din soluţie sub forma unui concentrat cu ajutorul amoniacului. Procedeul unguresc foloseşte gazele reziduale de la uzina electrică situată lîngă mină, precum şi aburul epuizat pentru dizolvarea minereului. Concentraţia gazelor este de numai 0,3% SO_2, o parte din soluţie reciclîndu-se pînă ce conţinutul de sulfat de mangan ajunge la 60 g/l. Fierul, fosforul şi siliciul sînt îndepărtate în condiţii stricte de temperatură şi *p*H. Produsul finit constînd din oxizi conţine 60% Mn cu numai 0,01% fosfor impuritatea cea mai dăunătoare. Rezultatele obţinute din instalaţia pilot de capacitate 150 t/lună minereu au stat la baza construirii unei unităţi industriale ce va prelucra anual 280 000 t minereu şi va produce 70 000 t concentrat apt pentru cuptorul electric.

★

În Uniunea Sovietică s-a pus la punct o nouă metodă de obţinere a butiraldehidei din propilenă după procedeul oxo, reacţia avînd loc însă în fază gazoasă, utilizînd gaze H_2/CO de sinteză. Procedeul obişnuit de carbonilare are loc în fază lichidă folosind drept catalizator naftenatul de cobalt dizolvat în mediu de reacţie. Principalele dificultăţi constau în separarea catalizatorului după terminarea reacţiei, precum şi formarea unor produse secundare. Noua metodă înlătură aceste dezavantaje, produsul finit fiind mai concentrat 82—87% butiraldehidă.

Gazele de sinteză cu 40—60% CO sînt comprimate la 280 ata înainte de a intra în reactor. Catalizatorul constînd din carbonil de cobalt se amestecă cu vaporii de propilenă în proporţie de 0,01—0,03%. Reacţia are loc la 200—210°C timp de o oră randamentul fiind de 80—90%.
Rezultatele obţinute într-o instalaţie-pilot urmează a fi verificate într-una semiindustrială.

★

În Franţa, la Gonfreville, este în construcţie o mare fabrică pentru producerea substanţelor aromatice, şi anume orto şi *p*-xilen în cantitate de 60 000 pînă la 70 000 t/an. Darea în funcţiune este prevăzută pentru începutul anului 1972, producţia de aromatice ajungînd în Franţa, astfel, la 1 mil. t anual.

★

În S.U.A., la Cold Creek, s-a dat în producţie o uzină ce va produce triclorură de fosfor, trimetilfosfură şi trietilfosfură. Toţi trei compuşii se folosesc ca intermediari la obţinerea produselor folosite în agricultură pentru combaterea dăunătorilor.

★

În Italia la Priolo—Sicilia, a intrat în funcţiune, în cadrul complexului de îngrăşăminte care se construieşte, uzina de amoniac ce produce zilnic 800 t amoniac. Instalaţia capabilă să folosească ca materie primă fie gazele naturale, fie produsele nafta a fost proiectată de firma Kelogg căreia îi aparţine şi ingineria procedeului.

★

În S.U.A., în partea centrală a Floridei, se construieşte o fabrică care va produce săruri de fluor. Aceasta va costa 3 mil. dolari. Capacităţile de producţie nu au fost date publicităţii, se ştie numai că se va fabrica fluorură de aluminiu şi criolita, ambele necesare obţinerii aluminiului metalic după procedeul Hall. Ca materie primă se utilizează acidul fluorosilicic, produs secundar din industria îngrăşămintelor cu fosfor.

★

La Madras, în India, urmează să înceapă în anul 1970 construcţia unei fabrici ce va produce fibre poliesterice. Costul instalaţiei se ridică la 13 mil. $ şi se realizează cu ajutorul unei firme americane. Darea în funcţiune este prevăzută pentru anul 1971.

★

Valoarea producţiei chimice a Suediei se evaluează pentru anul 1969 la circa un bilion $, fiind cu 13% mai mare decît în anul precedent. Investiţiile au crescut, de asemenea, şi ele cu 10% ajungînd la 116 mil. $.

★

În Republica Federală a Germaniei, capacitatea de producţie a complexului de la Wesseling va ajunge în 1974 la 1,4 mil. t etilenă, în momentul de faţă producîndu-se 660 000 t. Polietilena de densitate joasă va creşte de la 450 000 t la 1 mil. t. Polietilena de densitate mare se va dezvolta în aceeaşi perioadă de la 63 000 t la 250 000 t. Stirenul va depăşi în 1974 cu peste 300 000 t producţia actuală de 240 000 t, iar butadiena va creşte de la 45 000 t la 200 000 t. Această extindere necesită investiţii ce se ridică la 400 mil. dolari şi se va realiza într-un timp relativ scurt.

★

În Europa de Vest se dezvoltă producţia de cauciuc sintetic de tip ABS (acrilonitril-butadienă-stiren). Astfel, în Anglia, a început de curînd construcţia la Hythe a unei mari uzine ce va produce 30 000 t anual. Aceasta urmează să intre în funcţiune în 1970, iar împreună cu măririle prevăzute şi la alte unităţi, vor aduce producţia la peste 60 000 t anual.
De asemenea, în Danemarca, Societatea DSM va da în producţie pînă în 1972 o unitate cu o capacitate de 10 000 t anual cauciuc ABS.
Concomitent cu producţia cauciucului sintetic ABS, se va dezvolta şi fabricarea cauciucului stiren-butadienă (SBR). Astfel, în Franţa, la Pernis, la sfîrşitul anului 1970 se vor produce 125 000 t cu 30 000 mai mult, iar cauciucul izoprenic va creşte de la 45 000 t la 70 000 t anual. Şi în alte uzine, se vor mări producţiile, ca, de exemplu la Berre, unde SBR va creşte pînă în 1970 de la 15 000 t anual la 85 000 t.

★

Societatea Humphreys — Glasgow a dat de curînd în funcţiune la Virginia — Islanda o instalaţie pentru peletizarea sulfului avînd o capacitate de 40 tone pe zi. Procedeul foloseşte sulf lichid şi produce pelete de următoarele caracteristici: rezistenţă şi la stabilitate mare, conţinut scăzut de umiditate, pot fi uşor fluidizate pentru a fi transportate pe conducte, nu sînt corosive şi au un diametru cuprins între 0,25—0,5 cm.
De asemenea, la Curacao, este în construcţie o altă fabrică. Principalul utilaj al procesului este aparatul de peletizare de o construcţie specială care poate produce pînă la 250 tone pelete pe zi.
O asemenea fabrică costa 300 000 lire.

★

În Republica Federală a Germaniei este în construcţie o instalaţie industrială ce va produce anual 50 000 tone *p*-xilol, după un procedeu nou pus la punct de firma Krupp. Acesta constă în separarea *p*-xilolului din amestecul de xiloli prin cristalizare la temperatura scăzută. După prima cristalizare se obţine un produs cu 98% *p*-xilol care prin recristalizare şi spălare ajunge la o concentraţie de peste 99,5%. Costul instalaţiei, inclusiv darea în funcţiune, este de 10 milioane DM, cu mult mai puţin decît în cazul metodei obişnuite.

★

La Porto Torres, în Sardinia, în cadrul complexului petrochimic s-a construit o mare uzină pentru desalinarea apei de mare. Aceasta va avea o capacitate de 2 000 m³h, realizată în patru unităţi identice de producţie, fiecare costînd 3 milioane dolari. Uzina va lucra după procedeul Societăţii Italiane Resine (SIR), fiind cea mai mare din Europa de acest fel. Darea în funcţiune este prevăzută pentru vara anului 1970.

★

Peste 900 milioane de dolari vor fi investiţi de Societatea Italiană Montedison în unul din cel mai mare complex petrochimic ce se construieşte lîngă Cagliari — Sardinia. Aici vor lucra circa 6000 de muncitori. La începutul anului 1970 va începe construcţia primei fabrici, şi anume rafinăria de petrol.

★

În Spania, în cadrul complexului de la Tarragona, a fost dată în producţie o instalaţie pentru fabricarea polistirenului cu o capacitate anuală de circa 5 000 tone. Aici se vor produce oxoalcooli, anhidridă ftalică şi alte materiale plastice. Combinatul va produce la întreaga capacitate şi cu toate produsele la sfîrşitul anului 1970.

★

Producţia fabricii de triclorsilan de la Sisterville — S.U.A. a ajuns în acest an la circa 9 000 tone urmînd ca pînă în 1970 să depăşească 11 000 tone. Triclorsilanul constituie materia de pornire pentru obţinerea siliconului folosit în industria electronică.

★

Două mari fabrici pentru obţinerea alcoolului etilic sînt în construcţie în S.U.A. necesar în industria cosmetică şi în industria chimică.
Ambele vor lucra după acelaşi procedeu de hidratare directă pus la punct de USI Chemicals, pe baza datelor de pilot, care asigură un produs de calitate superioară.
Prima va fi amplasată la Tuscola şi va produce în septembrie 1971. Capacitatea sa va fi de circa 250 000 m³ alcool pe an.
Cea de-a doua se va construi la Houston, urmînd să producă în anul 1974. Capacitatea sa se apreciază la 125 000 m³ pe an.

★

Un nou procedeu de obţinere a nylonului 12 din butadienă a fost pus la punct în Franţa de Societatea Aquitaine, după 10 ani de cercetări asidue. Procedeul foloseşte fotonitrozarea ciclododecanul obţinut din butadienă, se amestecă cu sulfatul de nitrozil şi acidul sulfuric într-o cameră fotochimică cu lămpi de mercur. Lactama 12 este apoi polimerizată la nylon 12 care are proprietăţi similare cu nylonul 11.
Într-o primă etapă Societatea arătată construieşte la Mont o instalaţie ce va produce anual 8 000 tone lactamă 12. Darea în funcţiune este prevăzută pentru sfîrşitul anului 1970 şi va costa circa 16 milioane dolari. Lactama 12 va fi apoi

polimerizată la Rilsan 12 într-o uzină ce se va construi lîngă Rouen la Serquigny și costă 5,5 milioane dolari. La a doua etapă Aquitaine-Organica va realiza o instalație de polimerizare în SUA. Monomerul urmează să se importe din Franța.

★

La începutul anului 1969, producția de îngrășăminte complexe de tip Nitrofoska a uzinei de la Anvers, a depășit un milion tone pe an. Fabrica dată în funcțiune în 1967, a ajuns în toamna anului 1968 la 600 000 tone, crescînd apoi treptat.
Începînd cu 1970, principalele tipuri de îngrășăminte Nitrofoska se vor prezenta sub o formă nouă, și anume acoperite cu o peliculă foarte fină pentru a nu se prăfui și a se comporta mai bine la depozitare. Nu a fost specificat agentul de condiționare.

★

Între Ungaria și Polonia a fost semnat de curînd un acord privind construirea celei de-a patra fabrici de acid sulfuric la Szolnok. Instalația, montajul și darea în funcțiune se va face cu asistența tehnică a întreprinderii poloneze ZUP. Construcția va începe în anul 1970 și este prevăzut a se termina în 1971. Producția începe în 1972 la o capacitate anuală de 200 000 tone. Aceasta este cea de-a doua fabrică de acid sulfuric construită în Ungaria cu ajutorul tehnic polonez.

★

În Japonia, la Yokkaichi, este în construcție o instalație ce va produce anual 71 000 tone *n*-butanol. Darea în funcțiune este fixată pentru anul 1970. Ca materie primă se folosește propilena, gazul de sinteză și hidrogenul.

★

Întreprinderea poloneză de comerț exterior a semnat la Moscova un contract privind livrarea de către Polonia a utilajelor pentru o uzină de acid sulfuric folosind ca materie primă piritele. Valoarea contractului se ridică la 7,6 milioane zloți-valută.

★

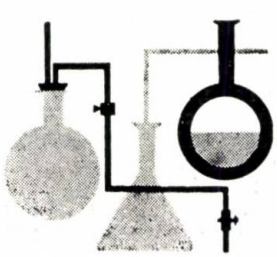
În cadrul cooperării comerciale, industriale și tehnice ungaro — austriacă, a fost semnat un contract pe termen de cinci ani, privind comercializarea produselor chimice Chemolinpex. Astfel, fabrica din Linz va produce acidul 2,4,5-T pornind de la tetraclorbenzen unguresc, iar acest acid va fi apoi transformat într-o uzină din Budapesta în ierbicide.
Acordul va avea ca rezultat, în timpul celor cinci ani cît e prevăzut, schimburi de produse în valoare de 2 milioane dolari.

★

În Polonia, la Wizow, a început producția acidului fosforic și din acesta a fosfatului trisodic, care permite dezvoltarea sărurilor de fosfor ce n-au fost fabricate pînă în prezent în această țară.
Tehnologia și utilajele au fost elaborate de un grup de cercetători și constructori aparținînd Biroului de studii și proiectări „Biprokwas". Prin darea în funcțiune a acestor fabrici, Polonia devine independentă în ceea ce privește importul acestor produse, putînd chiar să exporte.

★

În Uniunea Sovietică a fost pus la punct un procedeu nou privind purificarea acidului fosforic de arsen, prezent ca impuritate. Acesta, aplicabil oricărei concentrații a acidului de la 30% la 85% H_3PO_4, prevede tratarea cu pentasulfură de stibiu (Sb_2S_5). Rezultatele din pilot urmează a fi aplicate în curînd într-o instalație industrială.



• DOCUMENTARE • DOCUMENTARE •

CHIMIE FIZICĂ. CINETICĂ CATALIZĂ

Determinarea caracteristicilor termodinamice ale carburilor greu fuzibile după spectrele lor de absorbţie în infraroşu. A fost determinată natura legăturilor chimice ale carburilor greu fuzibile formate din metalele grupelor a IV-a şi a V-a în funcţie de spectrele lor de absorbţie în domeniul infraroşu. S-au cercetat cauzele care duc la apropieri în poziţia maximelor spectrelor de absorbţie ale diferitelor carburi şi a monooxizilor metalici formaţi de metalele corespunzătoare şi s-a stabilit prezenţa unui tip de legătură înrudit, existent atît în cazul carburilor, cît şi a compuşilor de forma Me-X(X = C, O). S-a propus o metodă de calcul semiempirică pentru determinarea variaţiei capacităţii termice în funcţie de temperatură şi a entropiei standard a carburilor de vanadiu şi de niobiu de diferite compoziţii stoechiometrice, în funcţie de spectrele de absorbţie în infraroşu.

Thai, V. A. şi Gheld, P. V., J. Neorg. Him., **14**, nr. 10, oct. 1969 p. 2 666–2 671.

Studiul prin cromatografie de gaz al acizilor halogenaţi. I. Constantele termodinamice ale soluţiilor HCl şi HBr de diluţie infinită. Se extinde la soluţiile acizilor halogenaţi metoda cromatografiei de gaze pentru determinarea solubilităţii. Folosind coloane cu umplutură de teflon, se obţin valori exacte ale constantelor de echilibru gaz-soluţie de diluţie infinită, măsurîndu-se solubilitatea HCl şi HBr în lichide de bazicităţi diferite (n-heptan, mezitilen, nitrociclohexan, acetat de butil, dietilcetonă, eter di-*n*-butilic) în intervalul +20... −30°C. Din dependenţa de temperatură se calculează entalpiile şi entropiile de dizolvare ale acizilor halogenaţi.

În nota II (Iogansen, A.V., Kurci, G.A. şi Levina, O.V., J. Fiz. Him., **43**, nr. 11, noiemb. 1 969, p. 2 915–2 920) se calculează energiile de legătură în HCl şi HBr.

Iogansen, A. V., Kurkci, G. A. şi Levina, O. V., J. Fiz. Him., **43**, nr. 11, noiemb. 1 969, p. 2 910– 2914.

Constantele de disociere ale acizilor în metiletilcetonă. Folosind sistemul electrod de sticlă | HA.MeA || HX. MeX | electrod de sticlă (în care Ha este acidul de referinţă, HX — acidul studiat) se determină constantele de disociere a circa 20 acizi în metiletilcetonă. Acizii studiaţi sînt din seria alifatică ($C_1 - C_3$), acid benzoic, acid barbituric, oxiacizi, fenoli etc. Valorile măsurate (pentru diversele trepte de disociere) permit stabilirea de sisteme tampon în dizolvantul dat pentru măsurători analitice şi precizarea unor caracteristici analitice.

Evstratova, K. I., Rabbat, N. A. şi Kupina, N. A., J. Fiz. Him., **43**, nr. 11, noiemb. 1 969, p. 2 850–2 853.

Rezonanţa paramagnetică electronică în chimia anorganică. Aplicarea largă a metodelor bazate pe studiul rezonanţei paramagnetice electronice în chimia anorganică deschide în permanenţă noi posibilităţi de aprofundare a proprietăţilor substanţelor anorganice. Pe această linie sînt arătate unele rezultate obţinute în domeniul compuşilor de coordinaţie şi se expune o teorie privitor la natura legăturii chimice în compuşii de coordinaţie ai ionilor paramagnetici cu configuraţia nd^1 şi nd^9. Sînt arătate, de asemenea, posibilităţile de aplicare a rezonanţei paramagnetice electronice pentru determinarea compoziţiei compuşilor de coordinaţie şi a caracteristicilor termodinamice ale reacţiilor de complexare.

Marov, I. N., Beliaeva, V. K., Ermakov, A. N. şi Dubrov, I. N., J. Neorg. Him., **14**, nr. 10, oct. 1 969, p. 2 640–2 658.

Titrarea calorimetrică continuă. II. Aplicaţii. După prezentarea metodicii şi aparaturii (v. Beckert, F., Chem. Ingr. Tech., **41**, nr. 19, oct. 1969, p. 1060–1067) se descrie domeniul de aplicare al titrării calorimetrice continue. Acest domeniu cuprinde determinarea entalpiilor de reacţie în mediu apos sau neapos, inclusiv a proceselor eterogene, în special determinarea datelor termodinamice complete ale reacţiilor de echilibru în soluţie cu o treaptă sau mai multe, precum şi determinarea continuă a căldurilor de amestecare. Cele două părţi ale lucrării au 94 de referinţe bibliografice.

Becker, F., Chem. Ingr. Tech., **41**, nr. 20, oct. 1969, p. 1 105–1 110.

Cinetica chimică şi fenomene de transfer în sinteza amoniacului. Se discută două dintre ecuaţiile cinetice propuse pentru sinteza amoniacului şi bazele lor fizico-chimice, precum şi patru fenomene de transfer între particula de catalizator şi mediu: transferul căldurii către suprafaţa particulei, transferul căldurii de la particulă la gaz, transferul de masă în sistemul de pori a particulei şi transferul de masă prin filmul superficial de la suprafaţă. În procedeele industriale de sinteză a amoniacului rolul hotărîtor îl deţine transferul de masă în sistemul de pori ai particulei. Se prezintă o curbă de distribuţie tipică pentru dimensiunile porilor.

Se descrie pe scurt programul unui computer pentru calculul vitezei de reacţie. Se prezintă repartiţia temperaturilor şi concentraţiilor într-o particulă de catalizator, în funcţie de diferite condiţii ale gazului din exteriorul ei, în cazul unui procedeu industrial. Ca un exemplu practic al acestei metode se prezintă cazul ipotetic al unui reactor cu două straturi de catalizator la care se analizează profilul temperaturilor la un strat, concentraţia axială a amoniacului în fluid, în afara şi în interiorul particulei. Se demonstrează că programul de calcul poate simula acceptabil reacţia din patul de catalizator. Datele pot servi ca bază pentru simularea funcţionării unui reactor.

Nielsen, A., Chim. Ind. (Milano), **51**, nr. 10, oct., 1969, p. 1 052–1 057.

Studiul proprietăţilor catalitice ale sistemelor argint-zinc. S-a efectuat studiul proprietăţilor catalitice ale sistemelor formate din amestecuri de pulberi de argint şi zinc, obţinute electrochimic şi termic, utilizîndu-se drept reacţie de testare procesul de oxidare catalitică a metanolului. Catalizatorii din pulberi Ag-Zn preparate pe cale electrochimică prezintă o activare mai ridicată faţă de catalizatorii din pulberi obţinute pe cale termică, selectivitatea lor este însă mai mică. Caracteristicile optime ale catalizatorilor sînt condiţionate de: a) un conţinut cît mai scăzut în oxizi; b) raportul maxim între suprafaţa specifică a granulelor şi diametrul mediu al acestora. Nu s-a putut preciza corelaţia între proporţia de argint şi zinc în catalizator şi activitatea acestuia.

Przyluski, J., Madry, K. şi Bielinski, J., Rudy Metale Nieżelazne, **14**, nr. 10, oct. 1969, p. 569–601.

Progrese recente în domeniul catalizei omogene utilizate în industria petrochimică. Produsele petrochimice din prima generaţie, ca, de exemplu, etilena, propena şi butadiena, sînt în acelaşi timp şi derivaţi importanţi pentru chimia coordinativă. În articol se prezintă procedeele care folosesc aceeaşi materie primă utilizînd însă catalizatori diferiţi, ca, de exemplu, la sinteza acetatului de vinil, oxiclorurarea etilenei şi disproporţionarea olefinelor.

Obţinerea unor randamente bune, condiţii de reacţie relativ blînde şi controlul uşor al reacţiei sînt caracteristicile tipice ale catalizei omogene. Pe de altă parte, numai cataliza omogenă poate rezolva unele probleme în care se solicită selectivitate şi stereospecificitate ridicată. Acelaşi metal într-o legătură coordinativă poate induce reacţii diferite după modul în care este combinat cu radicali diferiţi. În cazul complecşilor de Rh s-a observat o nouă reacţie, şi anume: alcooli alifatici sînt dimerizaţi la o temperatură puţin superioară peste 100°C cu o selectivitate de circa 90%.

Se prezintă unele probleme care condiţionează utilizarea cataţizatorilor omogeni în industrie.

Pregaglia, G. F., Chim. Ind. (Milano), **51**, nr. 10, octombrie 1969, p. 1 043–1 052.

Electrochimia şi catalizatorii. Se prezintă legătura dintre electrocataliză şi cataliza chimică heterogenă, cu descrierea influenţelor reacţiilor primare şi secundare ale materialului din care este confecţionat electrodul asupra vitezei de reacţie.

Se face o distincție între electrozii de metal și cei din materiale semiconductoare. Se discută teoria modernă a dublului strat și influența sa asupra cineticii de reacție, arătîndu-se rolul solventului și a fenomenelor de adsorbție. Se evidențiază, de asemenea, corelația care există între structura electrodului și viteza de reacție.
Ca aplicații practice ale metodelor descrise se dicută cîteva aspecte tehnologice ale electrocatalizei.
Trasatti, S., Chim. Ind. (Milano), **51**, nr. 10, oct. 1969, p. 1 063–1 072.

Determinarea momentelor electrice ale unor lichide polare dizolvate în solvenți polari. Folosirea unei forme modificate a ecuației Onsager aplicate la condițiile unei diluții infinite a unui lichid polar dizolvat într-un solvent polar duce la calcularea unor momente electrice acceptabile pentru apă, piridină, acetonă, alcool *terț*-butil etc. Excepții de la această regulă fac soluțiile de apă în alcool *terț*-butil de 30 și 40°C și de acetonă în alcool *n*-butilic la 30 și 50°C. Descreșterea inițială a constantei dielectrice a solventului prin adiția solubilizatorului, la fiecare din cele două cazuri menționate este legată de reducerea valorii factorului g (Kirckwood) a solubilizatului.
În toate sistemele cercetate iau naștere legături de hidrogen puternice între moleculele solventului și cele ale solubilizatului și chiar adesea numai între moleculele solventului.
Se presupune că ecuația menționată nu mai poate fi aplicată în cazul unor forțe intermoleculare puternice care acționează la scurtă distanță.
Rizk, H. A. ș.a., Can. J. Chem. **47**, nr. 20, 15 oct. 1969, p. 3 767–3 771.

INGINERIE CHIMICĂ

Transferul de căldură prin convecție liberă în lichide nenewtoniene. S-au executat cercetări privind transferul de căldură prin convecție liberă de la tuburi verticale la lichide nenewtoniene. Datele obținute reprezintă rezultate originale publicate pentru prima dată. Rezultatele confirmă în mod satisfăcător ecuațiile teoretice cînd proprietățile reologice sînt evaluate în domeniul vitezelor mici caracteristice fenomenelor de convecție liberă.
Nicodemo, I., Qurderni Ing. Chim. Ital., **5**, nr. 10, oct. 1969, p. 147–149.

Asupra principiului supraevaporării în mișcarea bulelor într-un lichid eliminat din sistem. Traiectoria bulelor de gaz cu diametru mic care părăsesc fundul unui reactor chimic sau nuclear traversînd un mediu lichid ce deversează prin orificii laterale este evaluată prin integrarea parametrilor ecuațiilor respective. Pe baza unui model cinematic simplificat, viteza bulelor este echivalentă cu suma vitezelor locale ale lichidului și viteza bulelor raportată la lichidul în repaus.
În cazul general al mișcării în spațiu a bulelor, componenții vitezei se deduc din teoria curgerii axial-simetrice convertite în coordonate carteziene. Într-un plan vertical care intersectează centrul orificiului, traiectoriile calculate coincid cu principiile generale aplicate debitului uniform al bulelor și lichidului prin orificiu.
Francesconi, R. și Trevissoi, C., Quaderni Ing. Chim., **5**, nr. 10, oct. 1969, p. 135–147.

Măsurarea fotometrică a transferului local de materie la cilindrii circulari cu flux transversal al fluidului. Se descrie o metodă nouă de măsurători fotometrice, permițînd determinarea repartiției transferului local de materie pe corpuri în cîmp de curgere forțată (2–20 m/s) a unui fluid. Pe cilindrii circulari de diferite diametre se utilizează drept fluid în flux transversal aer conținînd amoniac, adsorbit și fixat chimic pe suprafața corpului considerat. Indicii locali de transfer se determină cu o eroare de circa 5,4%. Prin analogie între transferul de materie și transmisia căldurii se obțin simultan date asupra distribuției transmisiei căldurii. Se discută influența turbulenței, a îngustării canalului, a structurii suprafeței.
Krückels, W., Chem. Ingr. Tech. **41**, nr. 19, oct. 1969, p. 1 068–1 076.

Distilarea azeotropă cu condensarea parțială a vaporilor. S-a elaborat un procedeu pentru distilare azeotropă în prezența unui solvent volatil, în decursul distilării avînd loc o condensare parțială a vaporilor distilați. O parte din vaporii rămași necondensați se trimit prin intermediul unei pompe la partea inferioară a coloanei; o parte din condensat se colectează, constituind distilatul, iar restul se introduce la partea superioară a coloanei, drept lichid de stropire. Se dau: schema aparaturii experimentale și bilanțul general de materiale pentru procesul studiat.
Maczynski, A. și Jablkowski, T., Przem. Chem., **48**, nr. 10, oct. 1969, p. 610–613.

CHIMIE ANORGANICĂ

Obținerea clorurii de aluminiu de înaltă puritate și unele proprietăți ale acesteia. Datorită razelor ionice apropiate ($r_{Al^{3+}} = 0,57$ Å, $r_{Fe^{3+}} = 0,67$ Å), purificarea avansată a clorurii de aluminiu este dificilă. Se determină gradul de puritate a produsului obținut prin diverse metode (evaporarea la 90–100°C a soluțiilor, precipitare prin saturarea soluțiilor la 0 ... – 10°C cu HCl, prelucrare ulterioară a cristalelor cu HCl de puritate înaltă). Gradul de puritate nu depinde de metoda inițială de separare a cristalelor ci de conținutul inițial în fier al materiei prime. Se pare că HCl acționează ca desorbant, formînd complexul $H[FeCl_4]$. Cristalele obținute au fost studiate spectroscopic, roentgenografic, precum și termoanalitic, determinîndu-se ca temperatură optimă de uscare 70–80°C. Produsul final, $AlCl_3.6H_2O$ are 10 microimpurități (Mg, Ca, Fe, Cu, Na, K, Ni, Cr, Pb, Mn) de ordinul 2.10^{-5} de fiecare.
Naumova, T. N., Bikova, I. G. și Bucenkova, T. S., J. Prikl. Him., **42**, nr. 10, oct. 1969, p. 2 160–2 164.

Complecșii clorurii de staniu cu apă. Se studiază crioscopic reacția $SnCl_4$ cu apa în dizolvanți organici (1,2-dibrometan, 1,4-dioxan).
În mediu de dibrometan, se pune în evidență formarea complecșilor 1:2, 1:3 și 1:4 cu apă. În 1,4-dioxan, se formează un complex 1:1 $SnCl_4$-dioxan, solubil în exces de dioxan. La reacția cu apa, dioxanul este înlocuit cu formare de $SnCl_4 . 2H_2O$. Din datele experimentale rezultă că nu se formează complex $SnCl_4 . H_2O$, stabil fiind dihidratul $SnCl_4 . 2H_2O$ (Sn avînd cifra de coordinație 6). Dihidratului i se atribuie structura de acid instabil $[SnCl_4(OH)_2]H_2$, neizolabil. A fost izolat complexul cu dioxan $SnCl_4 . 2H_2O . 2C_4H_8O_2$, sub formă de cristale incolore, descompunîndu-se la 300°C și căruia i se presupune o structură de sare.
Vasilieva, V. N., Iațkovskaia, M. A. și Medvedev, S. S, Dokl. Akad. Nauk SSSR, Ser. Him., **188**, nr. 2, oct. 1969, p. 351–353.

ÎNGRĂȘĂMINTE CHIMICE

Utilizarea calcinării pentru îmbogățirea fosforitelor. Într-o serie de țări exportatoare de fosforite, în cazurile cînd diferite metode de îmbogățire obișnuite (separarea pneumatică, clasarea, flotația, clasificarea hidrostatică) nu dau rezultate satisfăcătoare, se practică în ultimul timp îmbogățirea prin calcinare. În funcție de principalele tipuri de impurități din materia primă (argile, cuarț sau carbonați) se pot utiliza diferite tipuri industriale de cuptoare de calcinare, cum sînt: cuptoare verticale, rotative și de fluidizare. Se dau schemele de principiu ale instalațiilor pentru calcinarea fosforitelor utilizate în diferite țări.
Gluszek, J., Przem. Chem., **48**, nr. 10, oct. 1969, p. 595–598.

Nomograme pentru stabilirea unor relații tehnologice în producția îngrășămintelor de tip NPK prin procedeul de cristalizare prin răcire. Printr-o serie de exemple se ilustrează principiul și avantajele rezultate în urma utilizării nomogramelor pentru urmărirea procesului tehnologic în producția îngrășămintelor complexe de tip NPK prin procedeul cu răcire. Avantajul fundamental al utilizării nomogramelor constă în reducerea duratei de efectuare a determinărilor față de metodele uzuale de calcul. Deși nomogramele prezentate se referă la un raport de N:P:K de 12:19:19 și la procedeul prin răcire, ecuațiile pe baza cărora s-au trasat nomogramele pot fi extinse pentru alte procedee de obținere a îngrășămintelor complexe și, de asemenea, pentru alte producții din tehnologia chimică.
Zienert, J., Chem. Prumysl., **19 (44)**, nr. 10, oct. 1969, p. 451–459.

METALE NEFEROASE ŞI RARE

Influenţa unor săruri asupra procesului de desiliciere a soluţiilor de aluminat de sodiu. În tehnologia de obţinere a aluminei necesare pentru producerea aluminiului, o deosebită importanţă o are procesul de desiliciere a soluţiilor de aluminat, proces însoţit de formarea hidrosilicoaluminaţilor de sodiu, care se separă din soluţie. S-a cercetat influenţa adausurilor de clorură, sulfat şi cobalt de sodiu asupra mersului desilicierii soluţiilor cu modul mic de alumină. În condiţii de lucru uzuale, adausurile de NaCl nu modifică solubilitatea hidroxilicoaluminaţilor de sodiu; în cazul prelungirii duratei procesului de desiliciere sau la temperaturi de lucru mai ridicate (175°C), în prezenţa NaCl se formează complecşi stabili, desilicierea soluţiilor fiind foarte avansată. Complecşii formaţi în prezenţa ionilor carbonat şi sulfat sînt uşor solubili în soluţii de aluminat şi, în consecinţă, aceste adausuri nu ameliorează desfăşurarea procesului.

Avdeeva, T. I. şi Novolodskaia, A. A., Ţvetn. Metalli, **42**, nr. 10, oct. 1969, p. 43–47.

Obţinerea electrolitică a magneziului din carnalite deshidratate în strat fluidizat. S-a experimentat într-o instalaţie-pilot obţinerea electrolitică a magneziului metalic, folosind pentru alimentarea băii carnalită solidă, deshidratată într-un cuptor de fluidizare. Înlocuirea carnalitei topite uzuale prin carnalită deshidratată în strat fluidizat asigură menţinerea constantă a randamentului de curent la valoarea de circa 80% şi permite creşterea intensităţii de curent (implicit a productivităţii celulei) cu circa 15%. Deşi consumul specific de energie electrică la electroliză creşte cu circa 7%, consumul total de energie electrică necesar pentru producerea de 1 t Mg metalic scade de la 3 000 KWh/t la 10 000 KWh/t, datorită eliminării consumului de energie la faza de deshidratare.

Reznikov, I. L., Dolghih, T. K. şi Şeka, T. S., Ţvetn. Metall **42**, nr. 10, oct. 1969, p. 52–56.

Prăjirea sulfurii de zinc granulate. S-au cercetat bazele teoretice ale procesului de oxidare a sulfurii de zinc. Experimentările s-au efectuat pe un minereu de compoziţia: 52,25% Zn; 1,86% Pb; 7,92% Fe; 1,82 SiO_2; 26,74% S_{tot}; 25,75% $S_{sulfură}$. Minereul s-a granulat în trei fracţii, cu dimensiunile: 1–2 mm; 3–4 mm; 5–6 mm, care s-au prăjit oxidant la temperaturi de 800, 900, 950, 1000°C, la debite de aer variabile (1 000–5 000 cm^3/min). S-a stabilit că factorul decisiv al desfăşurării procesului de prăjire îl constituie temperatura. Studiul cineticii a arătat că procesul decurge mai activ în cazul folosirii unor volume mărite de aer, pentru fracţia cuprinsă între 1 şi 2 mm.

Karwan, T., Malinowski, C. şi Wlodarczyk, W., Rudy Metale Nieżelazne, **14**, nr. 10, oct. 1969, p. 587–593.

SUBSTANŢE PURE. SEMICONDUCTOARE

Purificarea zonară a cuprului. S-a efectuat purificarea zonară a unor lingouri de cupru pur, avînd un conţinut iniţial de impurităţi de ordinul 10^{-3}–10^{-4}%. Lingourile de cupru, cu greutatea de 520 şi 1 500 g, s-au purificat prin 10 treceri succesive, într-un cuptor de zonare încălzit cu rezistenţe de grafit, sub un vid de $2 \cdot 10^{-2}$ mm Hg. La o viteză de trecere de 3 cm/h, impurităţile de Bi, As, Sm, Pb se concentrează în zona finală a lingoului. Pe baza determinărilor rezistenţei electrice s-a stabilit că purificarea zonară a cuprului decurge în mod eficient la viteze de trecere de 3–6 cm/h. Zonarea este însoţită de creşterea spontană a monocristalelor de cupru.

Vigdorovici, V. N., Marîcev, V. V. şi Şirobokova, T. G., Ţvetn. Metalli, **42**, nr. 10, oct. 1969, p. 25–27.

Compactivitatea şi structura feritelor după sinterizarea pulberilor de ferită. S-au cercetat caracteristicile feritelor obţinute prin sinterizarea pulberilor de ferită, obţinute prin descompunerea termică a oxalaţilor, hidroxizilor, sărurilor complexe de timpul acetat-piridină şi a amestecurilor izomorfe de săruri de tip şenit. S-a stabilit că structura feritelor obţinute prin sinterizare la diferite temperaturi (1 200 şi 1 400°C) este influenţată mai puţin de totalitatea de energie liberă excedentară a pulberilor metalice constituente decît de valorile energiei libere excedentare care ia naştere în decursul efectuării procesului de sinterizare la temperaturi ridicate. Structura cea mai omogenă, cu porozitatea minimă, o prezintă feritele sinterizate din pulberi rezultate din calcinarea şenitelor.

Kosinskaia, I. A. şi Treteakov, I. D., Neorgan. Materiali. **5**, nr. 10, oct1. 969, p. 1 750–1 774.

Studiul sistemului CdSb – CdTe. Stibiura de cadmiu şi telurura de cadmiu sînt materiale semiconductoare cu utilizări din ce în ce mai largi. Analiza microstructurală şi roentgenografică a aliajelor în sistemul CdSb – CdTe, în intervalul concentraţiilor cuprinse între 1–90% molare CdTe, a dovedit că aliajele cercetate constituie amestecuri mecanice ale celor două substanţe componente. Amestecurile prezintă o conductibilitate prin goluri şi valori ale f.e.m. termice de 50–400 mV/grd.

Ribailo, O. I., Neorgan. Materiali, **5**, nr. 10, oct. 1969, p. 1 703–1 706.

CHIMIE ORGANICĂ

Autooxidarea etilbenzenului în prezenţa fazei apoase. Etilbenzenul a fost oxidat sub presiune de oxigen la o temperatură de 190°C obţinîndu-se acetofenonă şi mici cantităţi de benzaldehidă, în prezenţa apei. Randamentele de acetofenonă obţinută scad în prezenţa acidului sulfuric, sulfatului de sodiu şi sulfaţilor de fier şi cupru.
Rezultatele pot fi explicate în cea mai mare parte prin descompunerea α-feniletilhidroperoxidului în faza apoasă.

Hotta, H. ş.a., Bul. Chem. Soc. Japan, **42**, nr. 9, sept. 1969, p. 2 413–2 416.

Activitatea inhibitoare a fenolilor metilaţi. Se studiază activitatea de inhibare prin formare de complecşi cu radicali peroxidici a unor eteri fenolici, – anisol, 1,2,3-trimetoxibenzen, *p*-metoxi-*terţ*.-butilbenzen, 1-metoxinaftalina, – comparativ cu fenolul şi ionolul. Reacţia de inhibare este studiată pe un sistem de oxidare a etilbenzenului (iniţiator azobisizobutironitril) şi urmărită prin chimioluminescenţă (a cărei intensitate I este proporţională cu viteza de recombinare a radicalilor peroxidici).
Din curbele cinetice obţinute se calculează dependenţa raportului I/Io de timp şi de concentraţia inhibitorului la diverse viteze de iniţiere, cu concluzii asupra mecanismului de reacţie.

Tocina, E. M., Postnikov, M., Şliapinitoh, V. I., Nikoforov, G. A. şi Erşov, V. V., Dokl. Akad. Nauk SSSR, Ser. Him.; **187**, nr. 4, sept. 1969, p. 857–860.

INDUSTRIE ORGANICĂ. COLORANŢI. MEDICAMENTE

Echilibrul în reacţia de sinteză a ureei din amoniac şi bioxid de carbon. Se studiază echilibrul lichid-gaz în sistemul NH_3-CO_2-$CO(NH_2)_2$-H_2O în domeniul 170–210°C şi 150–1 000 kg/cm^2, la raporturi molare $NH_3 : CO_2$ şi $H_2O : CO_2$ de 2–6, respectiv de 0–1. Se prezintă dependenţa acestui echilibru de presiunea, raportul, densitatea şi compoziţia fazelor corespunzătoare. Datele obţinute dintr-un ansamblu de lucrări anterioare sînt sistematizate în vederea utilizării lor practice. Se indică dependenţa conversiei bioxidului de carbon în condiţiile de sinteză, precum şi relaţiile presiune-temperatură-densitate ale amestecului gaz-lichid, raport molar NH_3/CO_2, raport molar H_2O/CO_2 în diverse variante. Se mai dau ecuaţiile de dependenţă de parametrii amintiţi ale fracţiei volumare a fazei lichide, fracţiei de NH_3 care ajunge în faza apoasă, fracţiei de CO_2 liber şi legat, fracţiei de H_2O. Datele prezentate pot servi la proiectarea instalaţiilor industriale de uree.

Kuceriavîi, V. I. şi Gorlovski, D. M., Him. Promîsl., nr. 11, noiemb. 1969, p. 836–838.

Extracţia acidului adipic din stratul apos la fabricarea caprolactamei. Stratul apos separat la oxidarea catalitică cu aer a ciclohexanului (la 18 at şi 141–143°C) conţine cantităţi relativ importante de acid adipic. Pentru separarea sa, se dă schema de principiu a unei instalaţii în care stratul apos este evaporat continuu la circa 40 mm Hg, obţinîndu-se vapori de apă cu 1,5% substanţe organice şi un reziduu sec, fluid la 60–70°C. Reziduul sec este extras cu acetona la 56°C, din care, după cristalizare la 18–22°C acidul adipic

este separat prin centrifugare. Acidul adipic se recristalizează din apă salină, iar acetona se recuperează prin distilare. Randamentele în acid adipic față de conținutul inițial al stratului apos sînt de 22—52%, la un cost de 190 rb/t.

Riașențev, K. V., Nikiforov, V. A., Gumeniuk, M. B., Lurie, B. I., Lupanov, P. A. și Ukșe, A. A., Him. Promisl., nr. 11, noiemb. 1969, p. 825—826.

Stadiul actual al sintezei acizilor monocarboxilici. Se prezintă o trecere în revistă a metodelor actuale de sinteză a acizilor grași monocarboxilici cu catenă ramificată: adiția apei și oxidului de carbon la olefine, în prezențe de catalizatori ca acidul sulfuric și fosforic, temperaturi de 100—300°C și presiuni de la 500 la 1 000 at; adiția oxidului de carbon și apei în prezența catalizatorilor acizi la olefine, în două trepte, în condiții de reacție relativ blînde (0—70°C și 100 at) cunoscută în literatură sub denumirea de sinteză Koch; oxidarea alcoolilor obținuți prin sinteză oxo, respectiv hidroformilarea olefinelor urmată de oxidare.

Osteroth, D., Seifen-Öle-Fette-Wachse, 95, nr. 20, oct. 1969, p. 741—744.

Oxidarea electrochimică a glucozei. Oxidarea glucozei la gluconat de calciu decurge în condiții strict controlate (ioni de Br în soluție, particule de carbonat de calciu în suspensie). În scopul precizării condițiilor optime de fabricare se studiază influența diverșilor factori asupra oxidării electrochimice. Se folosește un electrolizor fără diafragmă, cu agitare magnetică și anod de cupru. Se experimentează diverși anozi (Pt, PbO_2, grafit — care dă cele mai bune rezultate), influența conținutului în $CaCO_3$, a densității de curent (a cărei creștere duce la formarea de formaldehidă), a adaosului de diverse substanțe (NaBr, NaCl, Na_2SO_4). Se stabilește că oxidarea glucozei la acid gluconic are loc prin intermediul hipobromitului, regenerat la ioni de brom. Creșterea potențialului de electrod duce la formarea ireversibilă de bromat.

Avruțkaia, I. A. și Fioșin, M. I., J. Prikl. Him., **42**, nr. 10, oct. 1969, p. 2 294—2 301.

Probleme de contaminare la fabricarea antibioticelor și rezolvarea lor prin folosirea principiului „Laminar flow". Exigențele de calitate în creștere continuă la fabricarea preparatelor farmaceutice nu mai pot fi realizate cu metodele actuale de combatere a contaminării spațiilor de lucru.

În acest sens metoda cunoscută sub denumirea de „laminar flow" (L.F.) permite ca și în domeniul penicilinei să se creeze condiții de lucru corespunzătoare, în special, în cazul cînd în apropierea spațiului de producție se produc alte preparate în care conținutul de penicilină nu trebuie să depășească o anumită limită, respectiv se urmărește împiedicarea impurificării unui produs prin altul. Faptul că sistemul L.F. permite ca alimentarea aerului purificat să se facă pe secțiuni laminare, de sus în jos, face ca prelucrarea și condiționarea preparatelor diferite să se poată realiza în aceeași sală, unul lîngă altul, fără ca să se producă contaminarea, ceea ce se traduce în valori de investiții mai mici deoarece spațiul amenajat este mai redus.

Hortig, H. P. și Hohmann, A., Farm. Ind., **31**, 11a, noiemb. 1969, p. 872—877.

Unii noi produși ai oxidării cocainei și a altor narcotice din seria trapanului. În scopul obținerii de informații asupra mecanismului acțiunii biologice s-a supus oxidării catalitice în soluție diluată de peroxid de hidrogen scopolamina, cocaina, atropina, homatropina și tropacina, la temperatura camerei. În aceste condiții toți alcaloizii menționați dau radicali liberi stabili, în prezența aerului, cîteva zile, iar în absența oxigenului, cîteva luni. Se propun explicații pentru stabilitatea acestor radicali și se discută spectrele de r.m.n. pentru care constantele de interacțiuni hiperfine sînt mult mai mari pentru protonii axiali (20—21 Oerst) decît pentru cei ecuatoriali (4—5 Oerst). Se dau constantele de disociere izotropică și anizotropică, calculîndu-se unele caracteristici.

Rozanțev, E. G. și Șolle, D. V., Dokl. Akad. Nauk S.S.R. E, Ser. Him., **187**, nr. 5, sept. 1969, p. 1 319—1 321.

PETROCHIMIE

Monoolefinele C_4 — importanță și posibilitățile de prelucrare. În partea I a acestei lucrări (Chem. Tech. (Berlin), **21**, nr. 10, oct. 1969) s-a prezentat fabricarea, recuperarea, separarea și purificarea butenelor cît și posibilitățile lor de prelucrare prin oxidare și reacții de adiție.

În acest articol se prezintă în continuare posibilitățile de prelucrare a butenelor prin polimerizare, reacții de ciclizare și de alchilare. În cadrul polimerizării se tratează polimerizarea normal- și izobutenelor prin catalizatori Ziegler-Natta și acid sulfuric, copolimerizarea cu alți monomeri, oligomerizarea *n*-butenei cu ea însăși și cu poliizobutena.

În cadrul reacților de alchilare a butenelor se descrie metoda clasică care folosește acidul sulfuric și acidul fluorhidric. Un alt capitol este dedicat cu butilfenolului.

Ciclizarea oferă o cale foarte interesantă pentru obținerea *p*-xilenului prin dimerizarea butenei și dehidrociclizarea monoolefinei obținute, metodă care va fi luată în considerare la construcția unei instalații industriale.

Schlimper, F. ș.a., Chem. Tech. (Berlin), **21**, nr. 11, noiemb. 1969, p. 697—699.

CHIMIE ANALITICĂ

Determinarea cantităților mici de dimetilformamidă în soluții apoase. O metodă de analiză simplă pentru determinarea unor cantități de ordinul 10^{-1}—10^{-4}% dimetilformamidă în soluții apoase se bazează pe hidroliza impurității analizate în prezența unui hidroxid alcalin, la temperatura băii de apă, barbotînd prin soluție un curent de azot. Dimetilamina formată se titrează apoi volumetric. Metoda se poate aplica și pentru determinarea dimetilformamidei din aer, precum și pentru analiza solvenților în producția materialelor plastice.

Klacel, Z. și Bendarikova, B., Chem. Průmysl, **19(44)**, nr. 10, oct. 1969, p. 470—471.

ECONOMIE ȘI ORGANIZARE

Tendințe de dezvoltare a industriei chimice în cele mai mari țări capitaliste. Statisticile dovedesc că în decursul ultimilor ani, industria chimică din cele mai mari țări capitaliste, se menține pe primul loc prin dinamica creșterii capacităților de producție. Se prezintă indicii de producție ai industriei chimice din Anglia, S.U.A., Italia, Franța, R.F.G. și Japonia, precum și investițiile capitale alocate în aceste țări începînd din anul 1960 pentru dezvoltarea industriei chimice. Se analizează principalele linii de dezvoltare pe ramuri și a unor probleme legate de modernizarea producțiilor și de productivitatea muncii în țările arătate.

Dedov, A. G. și Vases, J. Him. Obscestva Mendeleeva, **14**, nr. 5, p. 548—554.

Organizarea lucrărilor de stabilire a prognozei economice într-un combinat chimic. Necesitatea de a fundamenta planurile economice pe termen lung cît și crearea premizelor pentru folosirea planurilor de perspectivă ca un instrument în politica de industrializare a țării, impun conducerilor combinatelor chimice să se preocupe îndeaproape de folosirea prognozei economice.

În articol se tratează importanța actuală a prognozei pentru conducătorii combinatelor chimice din țările socialiste definindu-se principalele sarcini pe care le-ar avea de îndeplinit un astfel de compartiment:

— Executarea de studii pentru stabilirea necesarului pentru cele mai importante grupe de produse și conturarea complexului de factori care determină structura acestui necesar.

— Elaborarea de studii de ansamblu pentru directivarea combinatului și prognoze parțiale care să fie prelucrate și aprofundate mai departe de către secțiile de specialitate.

— Stabilirea de concluzii pe baza lucrărilor executate și completarea lucrărilor inițiale în funcție de aceste concluzii.

— Coordonarea lucrărilor de prognoză cu celelalte organe din afară — din ramura respectivă sau teritoriale —, precum și sarcinile care îi revin combinatului pentru elaborarea unei prognoze pe scară națională.

— Elaborarea de linii directoare pentru diversele secțiuni ale planului, estimarea și fundamentarea lor în funcție de sarcinile trasate de organele centrale de stat.

Se prezintă și sarcinile conexe care condiționează realizarea obiectivelor de mai sus, și anume: stabilirea unei metodologii de lucru, școlarizarea cadrelor, stabilirea sistemului informațional, folosirea calculatoarelor electronice etc.

Menz, U. și Thomasch, E., Chem. Tech. (Berlin), **21**, nr. 11, noiemb. 1969, p. 674—676.

Emisia de bioxid de sulf și formarea „smog"-ului. Se discută apariția „smog"-ului în condițiile Republicii Federale a Germaniei. Formarea „smogu-lui este determinată, — pe lîngă nivelul concentrației locale de SO_2 în atmosferă și de existența prelungită a unei inversiuni meteorologice, — și de prezența de cantități importante de particule solide cu activitate catalitică, radiație solară intensă și umiditate relativă ridicată. Se propun măsuri legislative pentru evitarea acestui tip de poluare atmosferică: măsuri de denocivizare imediată (eliminarea componenților toxici din gaze), schimbarea combustibililor și carburanților (trecerea de la cărbune la petrol sau gaz, de la produși bogați la săraci în sulf) limitări ale producției (mergînd pînă la interdicție).

M e g e r, E., Chem. Ingr. Tech., **41**, nr. 19, oct. 1969, p. 1 056–1 059.

DIVERSE

Controlul anioniților folosiți în instalațiile de demineralizare a apei. Controlul de laborator al anioniților folosiți în instalațiile de demineralizare a apei trebuie efectuat în toate etapele de demineralizare. Se impune unificarea metodelor de control, cea mai indicată fiind metoda propusă de Martinoli, caracterizată prin ușurința efectuării determinărilor, rapiditate și reproductibilitatea rezultatelor. Se descriu: esența metodei și procedeul de calcul și se ilustrează rezultate obținute pentru o serie de anioniți: Permutit ES, Permutit E, Wofatit SBK, Zerolit FF-IP și Varion AD.

M r o z e k, J., Przem. Chem., **48**, nr. 10, oct. 1969, p. 588–592.

Principii moderne în stabilirea rețetelor lacurilor. Se face o trecere în revistă a datelor publicate din 1926 pînă la începutul anului 1969 în legătură cu relația dintre componenții individual și proprietățile lacurilor ca atare.

După Wolf, relația care se stabilește între viscozitatea η_1 a dispersiei, viscozitatea η_0 a liantului și concentrația volumară a pigmentului PVK este redată de ecuația:

$$\log (\eta_1 - \eta_0) = \log k + n \log \text{PVK}$$

în care k și n sînt constante ale sistemului. Valoarea PVK poate fi pusă în legătură cu unele proprietăți ale lacului, cum ar fi: stabilitatea termică, gonflarea peliculei și ruginirea suportului. În continuare, se analizează valorile PVK în funcție de diferite alte proprietăți ale peliculei.

K o l a r, O. ș.a., Farbe Lack, **75**, nr. 11, noiemb. 1969, p. 1 039–1 044.

Influența iradierii cu raze gama a uleiului de floarea soarelui, uleiului de măsline, uleiului de cocos și uleiului de sămînță de grîu. Acțiunea radiațiilor ionizante asupra grăsimilor induce un complex de reacții oxidative atît în timpul, cît și după aplicarea tratamentului. Dintre efectele cele mai des întîlnite în afară de reacțile de oxidare se pot menționa decarboxilarea, cracarea catenei alifatice și recombinarea fragmentelor, combinarea radicalilor liberi cu oxigenul cu formarea de peroxizi și izomerizări *cis-trans*.

În articol se studiază influența iradierii cu raze gama asupra indicelui de aciditate, indicelui de refracție, indicelui de saponificare și indicelui de iod.

Prin iradiere cu o sursă de ^{60}Co cu o intensitate de 20, 40, 60 și 90 Mrad, se constată o creștere continuă a indicelui de aciditate și indicelui de refracție și în același timp o scădere a indicelui de saponificare. În cazul indicelui de iod, de benzidină și de peroxid se obțin valori diferite.

W a s h ü t t l, J., Seifen-Öle-Fette-Wachse, **95**, nr. 11, oct. 1969, p. 753–755.

REVISTA DE CHIMIE, organ al Ministerului Industriei Chimice și al Consiliului Național al Inginerilor și Tehnicienilor din Republica Socialistă România (C.N.I.T.). Revista este editată de Centrul de documentare al industriei chimice și petroliere. Redacția: București, Bd. N. Bălcescu nr. 16, Sectorul I, telefon 16.78.78. Abonamentele pentru biblioteci, cabinetele tehnice, individuale se pot achita în numerar sau în contul nostru de virament: Centrul de documentare al industriei chimice și petroliere, telefon 14.72.10/176, Bd. N. Bălcescu nr. 16, cont 640–301–14, Banca Națională a Republicii Socialiste România Filiala Sector I, București. Tarif pentru întreprinderi: lei 160 anual. Tarif pentru abonamentele individuale: lei 30 anual. Prețul unui exemplar: lei 8. Taxele poștale plătite în numerar conform aprobării D.G.P. nr. 10/50/1968.

Tiparul executat la Întreprinderea poligrafică «ARTA GRAFICĂ», Calea Șerban Vodă nr. 133–135, București

Index 43404

TEMATICA

REVISTEI DE CHIMIE

Servind știința și tehnica, Revista de Chimie are drept scop să sprijine, prin materialele pe care le publică și prin problemele care se discută, realizarea în cele mai bune condiții ale sarcinilor trasate industriei chimice prin hotărîrile Congresului al X-lea al P. C. R.

Tematica Revistei este profilată să cuprindă probleme care interesează cercetarea, proiectarea, producția, controlul fabricației, calitatea producției, protecția muncii, informarea și perfecționarea cadrelor.

I. **Probleme de cercetare**

Articole care se referă la cunoașterea și dezvoltarea bazei teoretice a proceselor si a operațiilor de bază, care privesc tehnologiile moderne sau care pot perfecționa tehnologiile curente din industria noastră chimică, ca, de exemplu: teoria proceselor catalitice, bazele teoretice ale principalelor procese fundamentale de prelucrare a hidrocarburilor, a gazelor industriale, a elementelor rare și disperse; teoria proceselor fotochimice și electrochimice, care sînt aplicate în industria chimică; teoria operațiilor de prelucrare a mineralelor și a minereurilor sau de finisare a produselor, mecanisme ale unor procese referitoare la sinteza organică de bază sau la sinteza fină; cercetări de analiză spectrală și cromatografie; operații unitare și procese de transfer; cinetica industrială.

II. **Probleme de tehnologie chimică și de proiectare**

Revista publică, îndeosebi, articole de cercetare originală sau de sinteză din literatura actuală, care se referă la probleme, ca:

a. Valorificarea superioară a materiilor prime naturale și industriale.

b. Tehnologii noi sau perfecționate.

c. Probleme de inginerie chimică de proiectare tehnologică, de aparatură chimică și utilaje de mare productivitate, automatizare.

d. Prevenirea și combaterea coroziunii în industria chimică.

e. Condiționarea apelor potabile industriale și reziduale.

f. Poluarea atmosferei.

III. **Probleme referitoare la organizarea științifică a producției**

IV. **Calitatea produselor și lărgirea sortimentelor**

V. **Probleme de protecția muncii**

Articolele, studiile, notele care se vor prezenta spre publicare, Revistei de Chimie, trebuie să conțină elemente de tehnică nouă, să privească aspectele economice din toate punctele de vedere, să constituie un factor de progres și de dezvoltare a științei și tehnicii chimice din Republica Socialistă România.

CENTRALA DE ÎNGRĂŞĂMINTE CHIMICE FĂGĂRAŞ

COMBINATUL CHIMIC FĂGĂRAŞ

livrează:

AZOTAT DE SODIU

STAS 6030/1959

Utilizat în industria alimentară, siderurgică, textilă, sticlărie etc.

SULFAT DE SODIU TEHNIC din recuperări

N.I. 3667/1966

Utilizat în industria hîrtiei şi celulozei şi în obţinerea sulfurii de sodiu.

ACID SULFURIC REZIDUAL

Concentraţia 68—73%

Se poate folosi la fabricarea îngrăşămintelor fosfatice.

AMINOPLAST PRAF

N.I. 783/1963

Utilizat pentru presarea diferitelor obiecte de larg consum (tăvi, savoniere, farfurii etc.).

UZINA DE ALUMINIU SLATINA

ALRO

GRUPUL INDUSTRIAL DE ALUMINIU

SLATINA. JUDEȚUL OLT

Produce:

1. BLOCURI DE ALUMINIU TEHNIC FRIMAR (STAS 7607—66 și N.I. 4188—66)

Greutatea blocurilor: 16 și 22 kg.

MĂRCI ȘI CARACTERISTICI CONF. STAS *7607—67*

Marca	Al. % min.	Impurități metalice admise % max.						
		Fe	Si	Cu	Zn	Ti	Alte imp.	Total imp.
Al. 99,8	99,8	0,15	0,15	0,01	0,06	0,03	0,01	0 20
Al. 99 7	99,7	0,25	0,20	0,01	0,06	0,03	0,01	0,30
Al. 99,5	99,5	0,40	0,30	0,02	0,07	0,03	0,03	0,50
Al. 99,3	99,3	0,50	0,40	0,02	0,07	0,03	0,03	0,70
Al. 99,0	99,0	0,60	0,50	0,02	0,08	0,03	0,03	1,00
Al. 98,0	98,0	1,00	0,80	0,02	0,08	0,05	0,05	2,00
Al. E *	99,5							

* Aluminiu pentru uz electrotehnic (AIE) trebuie să conțină minimum *99,5%* aluminiu, iar suma impurităților Ti + V + Cr + Mn nu trebuie să depășească *0,02%* (niciuna din aceste impurități nu va depăși *0,01%*).

UTILIZĂRI:

Blocurile de aluminiu sînt destinate retopirii și turnării pieselor din aluminiu sau aliaje de aluminiu.

CONDIȚII DE LIVRARE:

Blocurile se livrează în stive compacte de circa 1 000 kg.

2. SÎRMA LAMINATĂ (NII nr. 3724—66)

CARACTERISTICI

Simbol	Diametrul nominal mm	Abateri limită în aceeași secțiune, mm.	Greutate teoretică aproximativă, kg/m
9,5	9,5	± 0,5	0,19
12	12	± 0,5	0,30

Sîrma laminată se obține prin turnare și laminare continuă pe instalații Properzi.
Calitatea aluminiului din care se fabrică sîrmă este în general din marca AIE cu compoziția conform STAS 7607—66.
La cerere se poate fabrica sîrmă de aluminiu laminată și din aluminiu electrolitic calitatea Al 99,5 sau Al 99,7.

UTILIZĂRI:

Sîrma de aluminiu laminată se utilizează ca semifabricat la trefilare în vederea obținerii sîrmei de aluminiu pentru cabluri electrice.

CONDIȚII DE LIVRARE:

Sîrma se livrează sub formă de colaci compacți de max. 2 000 kg. Ambalarea se face între 2 plăci din lemn de esență tare astfel ca la transport să nu se degradeze și în huse de polietilenă pentru a împiedeca umezirea spirelor de sîrmă.

3. ALIAJ SIAI (NII nr. 3725) CARACTERISTICI

Simbol	Si, %	Impurități, % max.								
		Fe	Cu	Mn	Mg	Zn	Ti	Alte impurități	Total impurități	Aluminiu
SiAl 1	11—13,5	0,35	0,05	0,15	0,03	0,10	0,05	0,02	0,6	rest
SiAl 2	11—13,5	0,6	0,05	0,05	0,05	0,10	0,15	0,02	0,8	rest
SiAl 3	11—13,5	0,8	0,1	0,15	0,05	0,02	0,15	0,02	1,0	rest

Aliajele SiAl fac parte din grupa siluminiului. Ele se livrează sub formă de blocuri de 16 și 22 kg. greutate

UTILIZĂRI:

Aliajele SiAl se utilizează în turnătorii pentru turnarea pieselor sau ca prealiaj la elaborarea unor aliaje cu conținut mic de siliciu.

CONDIȚII DE LIVRARE:

Se livrează în stive compacte de circa 1 000 kg greutate neambalate.

4. ALIAJUL ELOXABIL CARACTERISTICI

Metale de aliere		Impurități, % max.								
Mg	Mn	Si	Fe	Cu	Ni-Nb	Ni	Zn	Pb	Total	Al
3—6	0,3—0,7	0,3	0,6	0,1	0,2	0,1	0,1	0,05	0,7	rest

Aliajul eloxabil este turnat sub formă de blocuri în greutate de 16 și 22 kg.

UTILIZĂRI:

Aliajul eloxabil se utilizează la turnarea unor piese pretabile tratamentului de suprafață.

CONDIȚII DE LIVRARE:

Blocurile din aliaj eloxabil se livrează în stive compacte de max. 1 000 kg greutate neambalate.

5. PLĂCI ȘI BARE DIN ALUMINIU (NI 4187—68) CARACTERISTICI

Bare de aluminiu

Simbol	Diametrul nominal, mm	Abateri limită, mm	Greutatea teoretică, kg/m
145	145	+2 −1,5	44,58
165	165	+2,5 −2	57,75
200	200	+3 −2	84,82

Plăcile și barele se obțin prin turnare verticală semicontinuă.
Lungimea barelor și plăcilor din aluminiu va fi cuprinsă între 350 și 5 800 mm, conform dorinței beneficiarilor.

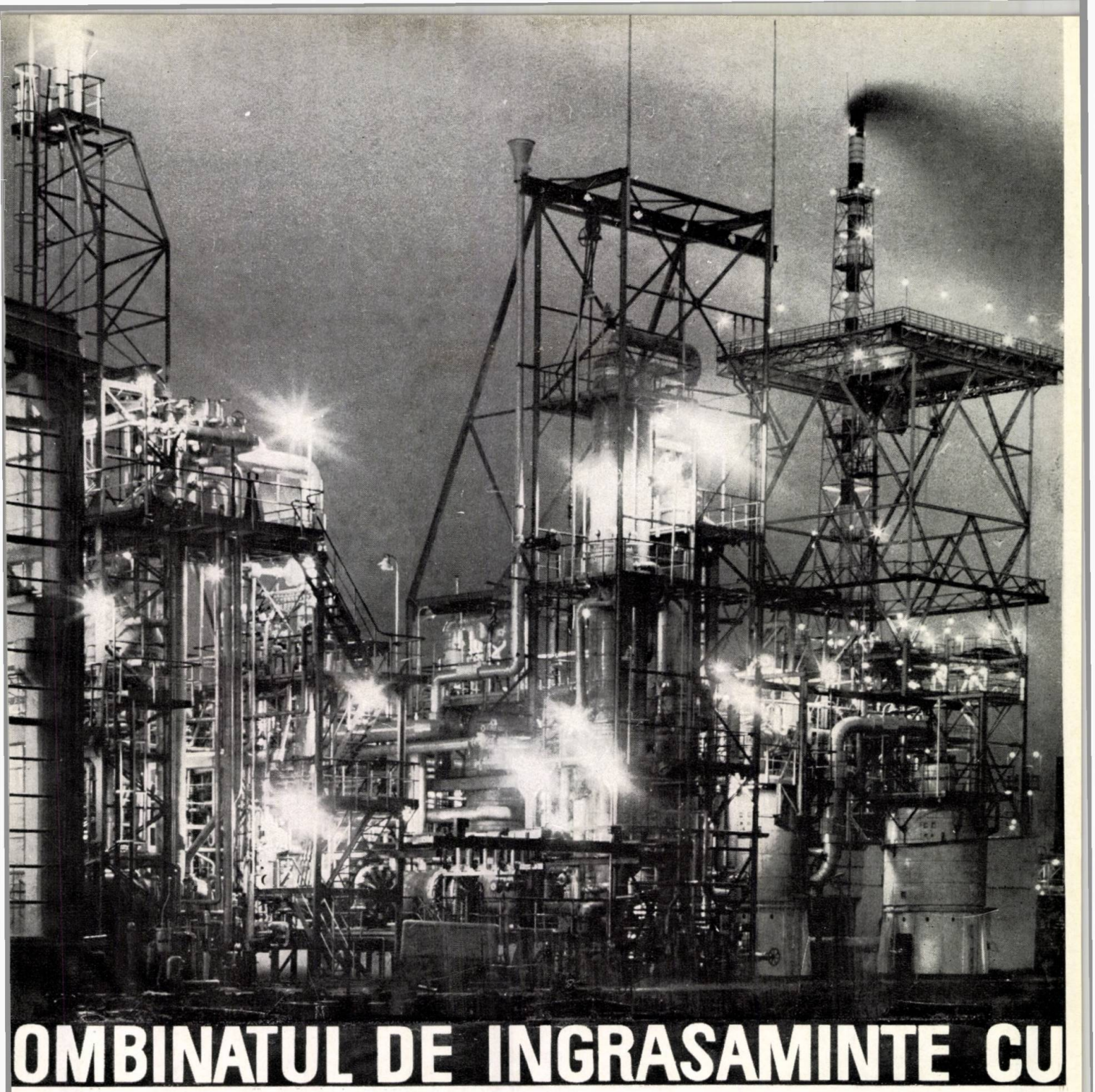
Aceste produse se fabrică din aluminiu marca Al 99,5. La cerere se pot utiliza și alte calități de aluminiu la fabricarea plăcilor și barelor conform STAS 7607—66.

UTILIZĂRI:

Plăcile se utilizează ca semifabricate în vederea fabricării tablei prin laminare.
Barele sînt utilizate ca semifabricate în vederea fabricării diverselor profile prin extruziune sau a sîrmei prin laminare.

CONDIȚII DE LIVRARE:

Plăcile și barele de obicei se livrează neambalate. De comun acord cu beneficiarul se pot stabili condiții de ambalare.



OMBINATUL DE INGRASAMINTE CU

CENTRALA

INDUSTRIALĂ

DE ÎNGRĂȘĂMINTE

CHIMICE

FĂGĂRAȘ

AZOT

TG.MURES

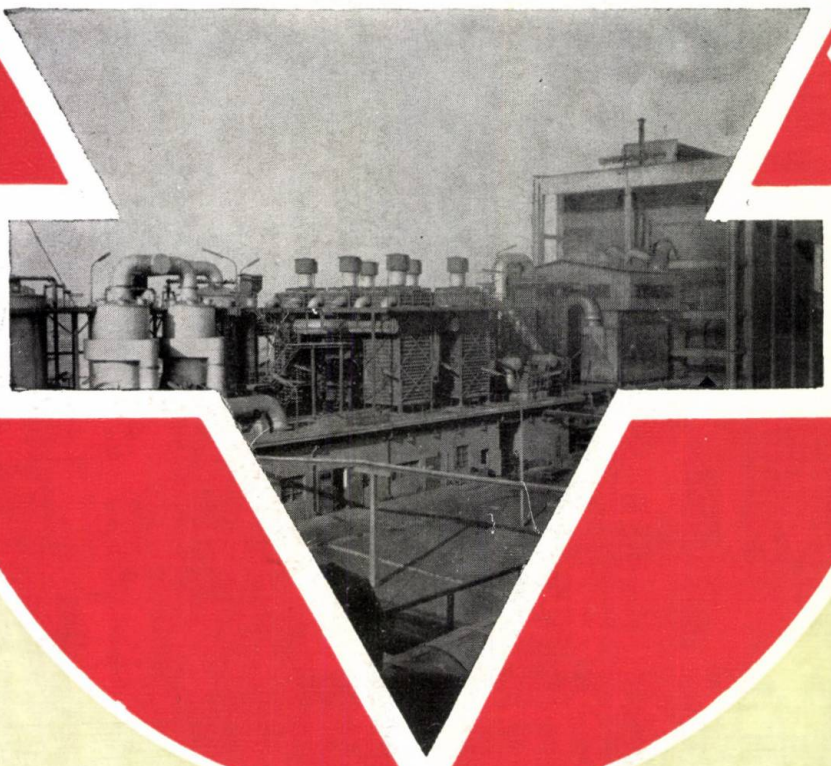
PRODUCE
ȘI LIVREAZĂ :

- azotat de amoniu îngrășământ neaglomerabil cu un conținut de azot total min 33,5%
- amoniac tehnic
- oxigen tehnic

Str. Gh. Doja nr. 300 • Telefon: 5614—5620 • Adresa telegrafică: AZOMUREȘ • Telex: 035—246

NAVODARI

UZINA DE SUPERFOSFAȚI ȘI ACID SULFURIC



Produce :

PENTRU AGRICULTURĂ

- Superfosfat pulbere
- Superfosfat granulat

PENTRU INDUSTRIE

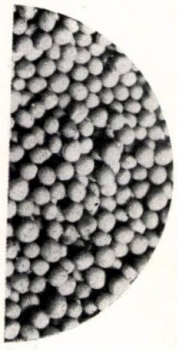
- Acid sulfuric tehnic
- Acid sulfuric fumans (Oleum 20%)
- Acid sulfuric reactiv
- Nămol selenios
- Cenuși de pirită cuprifere
- Cenuși de pirită cu 52% Fe
- Acid fluosilicic
- Fluorură de sodiu
- Fluorură de aluminiu tehnică
- Bioxid de siliciu coloidal
- Utilaj chimic

MARCA DEPUSĂ

USAS NAVODARI

CENTRALA INDUSTRIALĂ DE ÎNGRĂȘĂMINTE CHIMICE
FAGĂRAȘ. JUDEȚUL OLT

COMBINATUL
de îngrășăminte chimice
TURNU MAGURELE

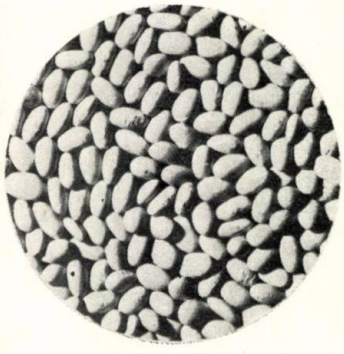


PRODUCE
UREE GRANULATĂ

- Conținut în azot de 46% și conținut în biuret de max. 1%
- Ureea granulată se livrează în saci de polietilenă de 50 kg

COMBINATUL
VA LIVRA TREI TIPURI
DE ÎNGRĂȘĂMINTE
COMPLEXE GRANULATE

- Tipul I:
16-48-0 (16% N; 48% P_2O_5; 0% K_2O)
- Tipul II:
23-23-0 (23% N; 23% P_2O_5; 0% K_2O)
- Tipul III:
13-26-13 (13% N; 26% P_2O_5; 13% K_2O)



ÎNGRĂȘĂMINTELE
COMPLEXE GRANULATE
SE LIVREAZĂ ÎN SACI DE HÎRTIE
CU UN CONȚINUT DE 50 Kg

ACID
SULFURIC TEHNIC
cu concentrația 95,5—98,5%
ÎNGRĂȘĂMINTE AGRICOLE
COMPLEXE
GRANULATE N.P.K.

FLUOROSILICAT
DE SODIU

- Calitatea a I-a cu max. 98% Na_2SiF_6 și max. 0,5% umiditate
- Calitatea a II-a cu max. 95% Na_2SiF_6 și max. 1% umiditate

Produse chimice organice furnizate de I.C.I. pentru industria materialelor plastice, vopselelor, industria farmaceutică, chimia fină, alimentaţia animalelor, industria petrolului, petrochimie şi alte industrii.

Substanţe antioxidante "Topanol"

Metilamine, etilamine şi derivaţi

Mediu pentru transfer de căldură "Thermex"

Alcooli plastifianţi

„Aromasol" H (solvent aromatic)

Butanoli

Octilfenol şi terbutol

Dimetilformamidă

Oxid difenil

3 M6B şi 3 M 46 B

Informaţii suplimentare puteţi obţine de la:
Imperial Chemical Industries Limited
Heavy Organic Chemicals Division
Billingham Teesside, ENGLAND

Adăugaţi numărul de referinţă HH 28

PUBLICOM

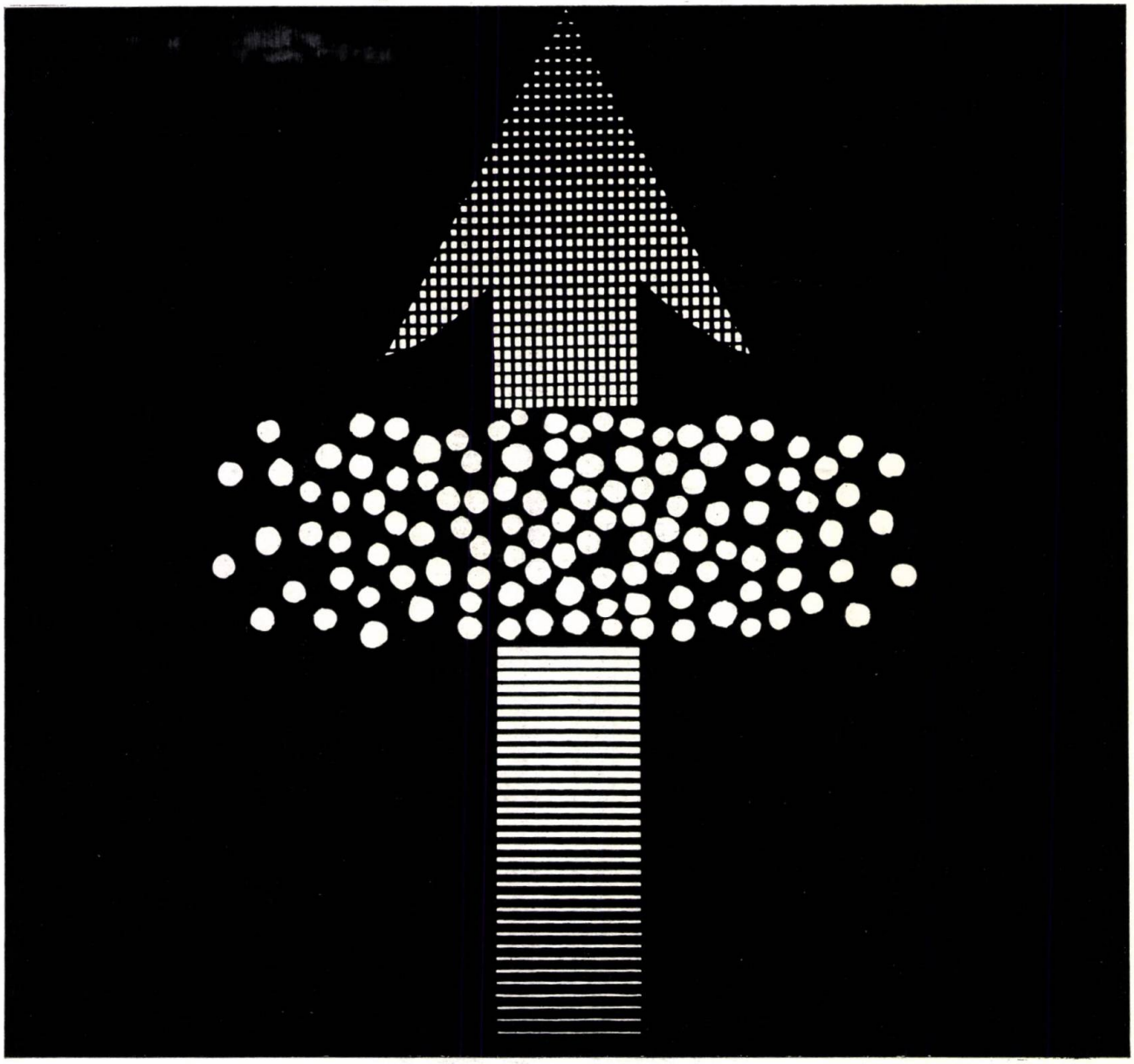
Perkin—Elmer vă oferă cele mai moderne cromatografe de gaze, la o gamă largă de prețuri

Cromatograful de gaze model 900 este astăzi instrumentul cu cele mai înalte performanțe pe plan mondial.
Cuptorul este încăpător, se perfecționează pe zi ce trece, temperatura poate fi reglată automat și funcționează subambient. Amplificatorul poate fi combinat cu calculatoarele. Se poate alege orice combinație din patru detectoare diferite. Modelul F11 Mark 2 se remarcă prin flexibilitate și eficacitate mare, la prețuri scăzute. Puteți cumpăra un instrument de bază, pe care ulterior îl puteți schimba sau extinde. În orice moment puteți fi siguri de cea mai mare exactitate analitică. Alte instrumente permit să se efectueze analiza automată a gazelor simple, gaze preparate și cromatografia gazelor combinate de substanțe radioactive.

Cereți informații detaliate la firma:
PERKIN — ELMER A G
Dufourstrasse 90, 8008 Zürich
Telefon : 051 4746 50 Telex: 53970
Instrumente Perkin — Elmer: Spectrometre infraroșii, ultraviolete, fluorescente și cu absorbție atomică, cromatografe de gaz și lichid, spectropolarimetre, analizatoare elementare și termice, spectrometre de masă și spectrometre NMR.

PERKIN-ELMER

Uscare prin pulverizare



CATALIZATORI

NIRO ATOMIZER

Niro Atomizer Ltd. . Copenhaga . Gladsaxevej 305 . DK-2860 Soeborg . Danemarca . Telef.: (01) 691011 . Telegr.: Atomniro . Telex: 5603

PUBLICOM

Siliconi WACKER

pentru industrie

Uleiuri siliconice
pentru sisteme hidraulice, ca separatori la prelucrarea materialelor plastice, ca agenți termici etc.

Paste siliconice
pentru procese de separare, ca material electroizolant, medii de amortizare etc. ș.a.

Lubrefianți siliconici
pentru rulmenți cu bile și cilindri la temperaturi înalte și joase.

Materiale antispumante siliconice
pentru despumarea sistemelor apoase și neapoase

Materiale de impregnare siliconice
pentru piele, zidărie, hîrtie și textile.

Rășini siliconice
pentru vopsiri termorezistente, pentru combinații cu materii prime organice pentru lacuri, ca lacuri electroizolante din clasa de izolare F și H

Agenți de finisare siliconici
adezivi pentru materiale plastice armate.

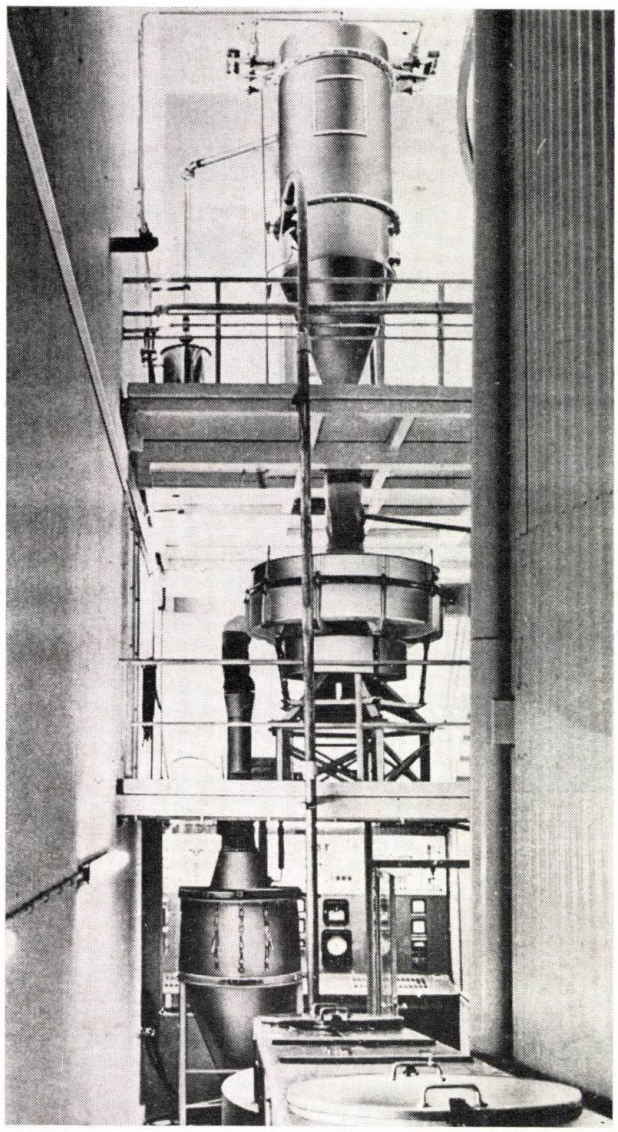
Cauciuc siliconic
pentru vulcanizări la cald, pentru piese formate și extrudate, ca : garnituri, tuburi, cabluri, conducte, căptușirea cilindrilor etc.

Cauciuc siliconic
pentru vulcanizări la rece, pentru autoformarea de matrițe elastice de turnare, ca material elastic de etanșare, ca material elastic de inserție pentru scheme și instrumente sensibile

---

Siliconii Wacker rezolvă multiple probleme. Adresați-vă nouă și vă acordăm cu plăcere consultații și informații.

WACKER-CHEMIE GMBH
8 München 22, Postfach,
Telefon (0811) 21091, Telex 05/28 121,
Bundesrepublik Deutschland
Republica Federala a Germaniei



ALLGAIER

Maşini cu site pendulare®

pentru domeniile industriale: chimie, farmacologie, materiale plastice, alimente şi delicatese, lapte praf, produse instand, cauciuc, pulbere de metal, pietre şi pămînturi, plăci aglomerate etc., precum şi pentru filtrare, sortare, fracţionare, separare şi desprăfuire pînă la minimum 40 microni, cu o înaltă precizie de separare şi o capacitate optimă orară în raport cu şarjarea, precum şi răcirea şi uscarea.

Vizitaţi-ne la expoziţia:

ACHEMA Frankfurt/Main

din 17—24 iunie 1970
Pavilionul 4, standul F 1, nr. 98

ALLGAIER-WERKE GMBH
D 7336 Uhingen BRD Tel. 07161-6131 Telex 0727777

A 938

Faites la publicité de vos produits dans la presse roumaine de spécialité

par

PUBLICOM

AGENCE ROUMAINE DE PUBLICITE

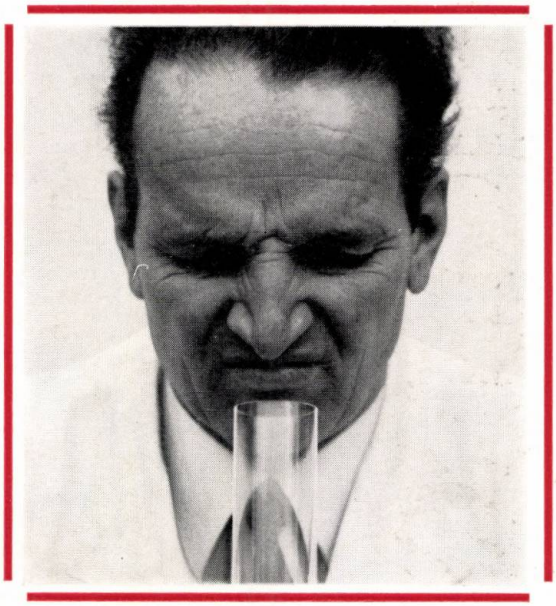
22, Bd. N Bălcesco
Buca est—Roumanie
Téléphone: 15.24.29 — 15.12.99
Adr. télégr.: PUBLICOM
Bucarest

RÉCLAME

- *Moderne*
- *Frappante*
- *Efficienie*

aoressée au marché roumain en plaine évolution

Ne vîrăm mereu nasul în problemele altora.



In adevăratul sens al cuvîntului!

„Adulmecăm" aceste probleme și – le rezolvăm. Să presupunem ca aveți o materie prima nouă, cu calități de invidiat, din care intenționați să produceți obiecte foarte drăguțe. Mirosul – însă ! Acesta, pare-se, va face să eșueze totul.

Să eșueze ? De ce, nu este deloc cazul să abandonați ! Adresați-vă nouă. Noi putem face ca produsele dvs. să capete un miros mai agreabil. Noi desvoltăm în acest scop esențe mirositoare, care fac ca materia dvs., ce v'a pricinuit atîtea griji, să devină un produs agreat, ușor vandabil și aducător de succese.

O imitație de piele trebuie să aibe mirosul de piele veritabilă, un produs pentru întreținerea podelelor să miroase agreabil. O hârtie de scrisoare să emane un parfum delicat...

Nu neglijați să urmăriți cu nasul șansa unui succes. Priceperea specialiștilor noștri în parfumerie, o tehnică înaintată a procedeelor de analiza și de fabricație, metode perfecționate de producție: toate acestea constituie aportul nostru, atunci când ne vîrăm nasul în problemele dvs.

Dacă doriți să aflați mai mult despre H&R și despre anumite produse, vă rugăm să ne scrieți indicându-ne problemele care vă preocupă.

Haarmann & Reimer GmbH
Parfumuri și substanțe aromatice
345 Holzminden

PEINTURE ET VERNIS

fabriqués en Roumanie

— *Couleurs de fond solubles dans l'eau* applicables par les procédés : imersion, flow-coating, arrosage.
— *Emaux à séchage au four* pour le recouvrement des superficies métalliques : automobiles, électromoteurs, autobus, poids lourds, appareils d'usage ménager.
— *Peintures pour constructions immobilières* pour le finissage des constructions en maçonnerie dans l'intérieur ou dans l'extérieur.
— *Résines polyestériques non-saturées* pour la production des vernis et pour moulage, dans l'industrie des matières plastiques.
— Émaux à base de résines synthétiques alkydiques
— Emaux à base de nitrocellulose
— Peintures à l'huile
— Peintures intermédiaires à base de résines synthétiques à séchage au four
— Nitro vernis et vernis polyestériques non saturés
— Emaux à base de perchlorevinyle

Les produits ci-dessus sont disponibles en différentes couleurs et nuances assorties.

Produits de qualité supérieure de l'industrie roumaine de peintures et vernis.

CHIMIMPORT BUCUREȘTI

Exportateur :

CHIMIMPORT

Bucarest — Roumanie 10,. Bd Republicii B.P. 525
Telex 184 et 185 — Téléphone 16.06.36 Télégrammes : CHIMIMPORT—Bucarest

E 1416

REVISTA DE CHIMIE

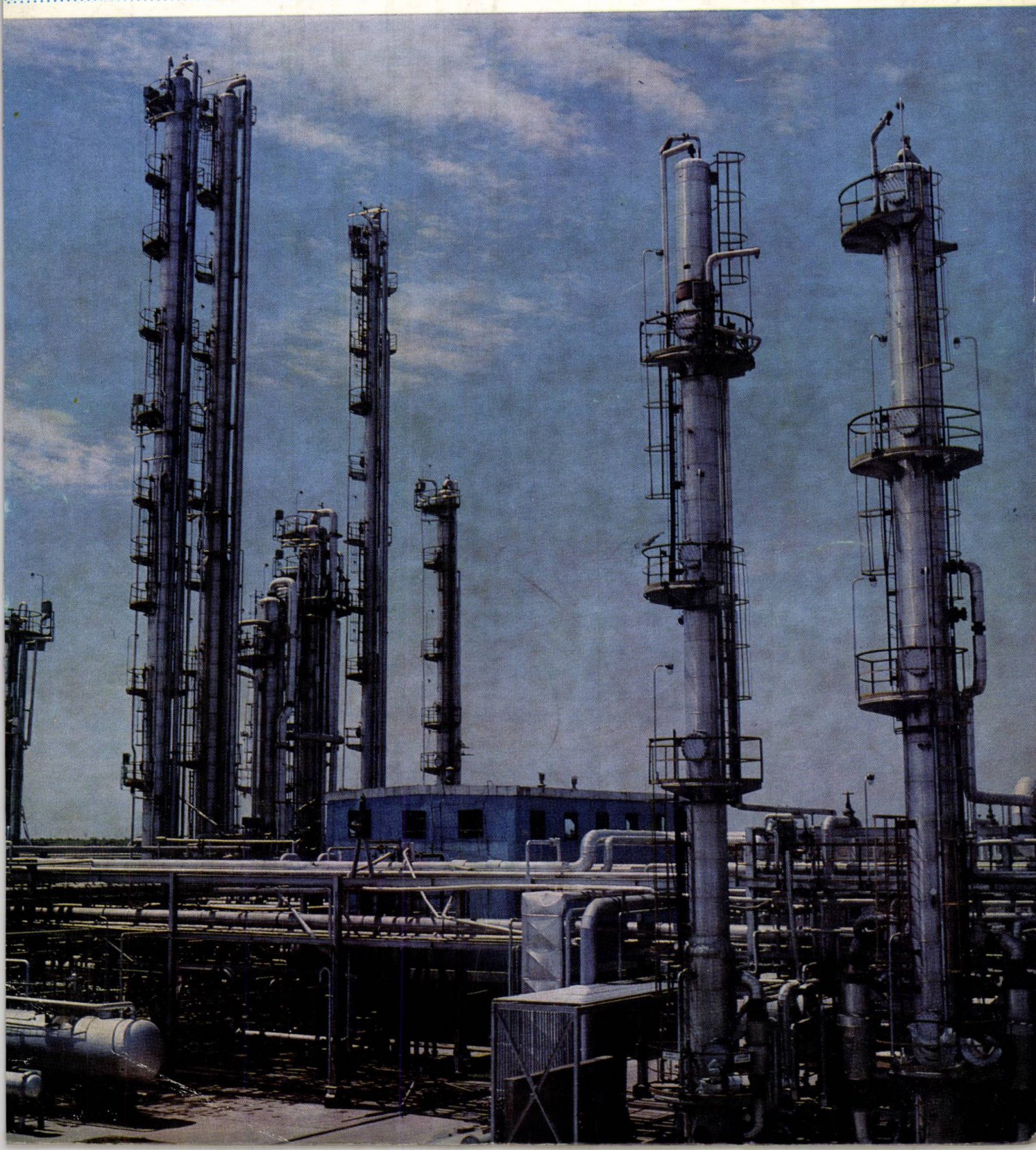
4

APRILIE 1970 ★ Vol. 21 p. 193—256

BUCUREȘTI ★ ROMÂNIA

R

RETRAS



GRUPUL INDUSTRIAL
DE ALUMINIU

UZINA DE ALUMINA ORADEA

PRODUCE

ALUMINĂ CALCINATĂ AVÎND URMĂTOARELE CARACTERISTICI:

- pulbere de culoare albă
- conținut în Al_2O_3 99–99,2
- conținut în Na_2O lavabil ..... 0,1 %
- conținut în Na_2O total ..... 0,4–0,6 %
- conținut în SiO_2 ..... 0,02–0,03 %
- conținut în Fe_2O_3 ..... 0,02–1,03 %
- pierderi la calcinare la 1 100°C .. 0,1 %
- densitate aparentă..... 0,65–0,75 g/cm³
- unghiul de taluz natural ..... 50–55°
- conținut de $\alpha-Al_2O_3$ ..... 85–99 %
- diametrul mediu al particulelor .. 30–35 microni

ALUMINĂ HIDRATATĂ (HIDROXIDUL DE ALUMINI AVÎND URMĂTOARELE CARACTERISTICI:

- aspect pulverulent, de culoare alb-rozaliu
- conținut în Al_2O_3 ..... 64–65 %
- pierderi la calcinare pînă la 1 100°C ..... 34–34,5 %
- conținut în Na_2O lavabil ..... sub 0,1 %
- conținut în Na_2O total ..... 0,2–0,3 %
- conținut în SiO_2 ..... 0,01–0,015 %
- conținut în Fe_2O_3 ..... 0.01–0,015 %
- umiditate ..... 8–10 %
- diametrul mediu al particulelor .. 35–40 microni

E 1446

Nr. 4
APRILIE
VOL. 21
1 9 7 0

REVISTA DE CHIMIE

ORGAN AL MINISTERULUI
INDUSTRIEI CHIMICE
ȘI AL CONSILIULUI NAȚIONAL
AL INGINERILOR ȘI TEHNICIENILOR
DIN REPUBLICA SOCIALISTĂ ROMÂNIA

Cuprins

C. COSMA, L. CSOMONTANY și V. PĂRĂUȘANU 193 — 197 **Agenți de transfer termic pe bază de etilenglicoli**

M. KLANG și P. GEORGESCU 199 — 202 **Materii prime pentru fabricarea acizilor grași sintetici**

N. RĂȘANU 203 — 205 **Derivați din clasa tioxatonei. Sinteze pe bază de 4-metil-tioxantonă**

I. PETRARIU, S. DRĂGAN și P. PETRARIU 207 — 212 **Stabilitatea chimică a anioniților puternic bazici de tip II**

I. VELEA și ST. D. PAUCESCU 213 — 216 **Obținerea sărurilor de hidroxilamoniu de calitate reactiv din materii prime indigene**

V. PREDA și A. CORINA 217 — 222 **Obținerea criolitei din acid fluosilicic**

I. BOITAN, D. ANGELESCU A. LIȚIU și E. MUNTEAN 223 — 226 **Procedeu de fabricare a clorurii de amoniu**

M. TRANDAFIRESCU 227 — 230 **Posibilități de valorificare a electrolitului epuizat de la electoliza cuprului**

R. Z. TUDOSE 231 — 234 **Transfer de masă însoțit de reacție chimică în sisteme solid — fluid necatalitice. Un model general**

M. TERTIȘCO și I. ȘARLEA 235 — 239 **Optimizarea experimentală a regimurilor tehnologice ale instalațiilor-pilot**

C. MANOLIU, F. PETRUC și O. V. POPESCU 241 — 244 **Aplicații ale spectrometriei de absorbție în infraroșu la sitele moleculare de 4 Å**

RECENZII
240

CRONICĂ
245

AM REȚINUT PENTRU DUMNEAVOASTRĂ
247

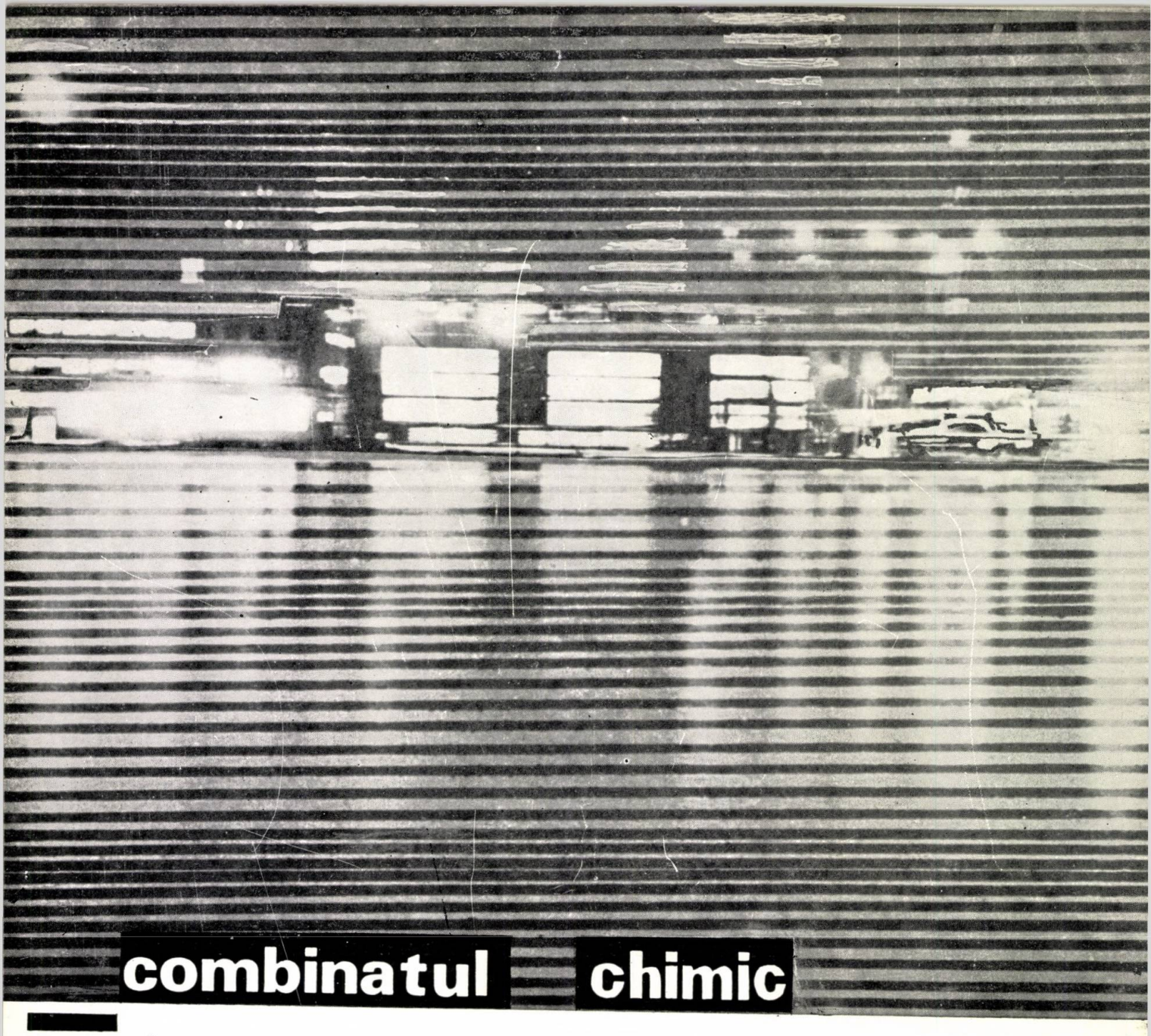
DOCUMENTARE
252

COMITETUL DE REDACȚIE
AL REVISTEI DE CHIMIE

Dr. ing. **I. Moldovan**, redactor responsabil, ing. **Edith Beral**, prof. dr. docent ing. **E. Bratu**, membru corespondent al Academiei Republicii Socialiste România, Laureat al Premiului de Stat, conf. ing. **A. Constantinescu**, ing. **F. Cuiban**, ing. **A. Diaconescu**, acad. prof. dr. **C. Drăgulescu**, ing. **D. Goidea**, ing. **G. Manolescu**, acad. prof. dr. docent ing. **C. D. Nenițescu**, Laureat al Premiului de Stat, prof. dr. docent **I. V. Nicolescu**, ing. **P. Olteanu**, ing. **B. Roșca**, prof. dr. docent ing. **G. C. Suciu**, membru corespondent al Academiei Republicii Socialiste România, Laureat al Premiului de Stat, ing. **I. Velea**, prof. dr. docent ing. **M. Zapan**

Redactor
ing. **Nelia Mihăilă**

Fotografia de pe copertă reprezintă — Combinatul petrochimic — Pitești. Vedere parțială.



combinatul chimic Tîrnăveni

- PRODUSE CHIMICE :

Carbură de calciu (carbid) • Bicromat de sodiu • Sulfat de aluminiu • Oxid de zinc cal. I și II • Acid sulfuric tip D • Sodă caustică soluție • Policlorură de vinil tip E • Acid clorhidric • Hipoclorit de sodiu • Clorură de calciu calcinată • Sulfat de sodiu anhidru • Oxigen comprimat • Azot comprimat • Alaun de amoniu • Sulfoaluminat de calciu • Sulfat de sodiu farmaceutic

- PRODUSE CERAMICE

Plăci de faianță : albe și colorate
Gresie ceramică antiacidă
Inele Rasching
Cărămizi antiacide
Articole speciale

GRUPUL INDUSTRIAL DE CHIMIE TÎRNĂVENI

OMKDK ORSZÁGOS MŰSZAKI KÖNYVTÁR ÉS DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT 1883

CONTENTS

C. COSMA, L. CSOMONTANYI, V. PĂRĂUȘANU

Thermic transfer agents based on ethyleneglycols 193

M. KLANG, P. GEORGESCU

Raw materials for manufacturing fat synthetic acids 199

N. RĂȘANU

Derivates from the thioxanthone class. Syntheses based on 4-methyl-thioxanthone 203

I.PETRARIU, D. DRĂGAN, P. PETRARIU

The chemical stability of the strongly basic anionites of the type II..... 207

I. VELEA, ST. D. PAUCESCU

The obtention of pure ammonium-hydroxyl salts from indigenous raw materials 213

V. PREDA, A. CORINA

The obtention of cryolithe from fluosilicic acid 217

I. BOITAN, D. ANGELESCU, A. LIȚIU, E. MUNTEAN

A method of manufacturing the ammonium chloride 223

M. TRANDAFIRESCU

Possibilities of turning to account the electrolyte exhausted from the copper electrolysis 227

R. Z. TUDOSE

Mass transfer accompanied by chemical reactions in non-catalytic solid-fluid systems 231

M. TERTIȘCO, I. ȘARLEA

The experimental optimizing of the technological regimes of the pilot installations 235

C. MANOLIU, F. PETRUC, OV POPESCU.

Applications of the infrared absorption spectrometry in molecular sieves of 4 Å 241

C. Cosma, L. Csomontanyi V. Părăușanu: **Thermic transfer agents based on ethyleneglycols**

Five types of cooling solutions based on ethyleneglycols additived with corrosion inhibitors, antioxidants and antifoaming agents have been worked out. The physical and chemical properties characteristic for these solutions have been studied and the utilization fields and conditions were pointed out.

Rev. Chim. **21**, 1970, nr. 4, p. 193
D.C 66. 015. 24

M. Klang P. Georgescu: **Raw materials for manufacturing fat synthetic acids**

The problem of finding the raw materials most adequate for the production of fat synthetic acids is discussed.
A review of the most important methods for achieving this synthesis is followed by the criteria established for selecting — from the technical-economic and qualitative viewpoints — the most adequate raw materials. The analytical methods used for this purpose are described. Special stress is placed on the possibilities of using the soft paraffins obtained by the dewaxing of fuel oils.

Rev. Chim. **21**, 1970, nr. 4, p. 199
D.C. 665. 12

I. Velea, St. D. Paucescu,: **The obtention of pure ammonium-hydroxyl salts from indigenous raw materials**

A technology has been worked out for obtaining the main hydroxylammonium salts — the sulphate and chlorehydrate of reactive quality. In addition to the solution of this problem of technical character, a theoretical contribution is made concerning the complex acetonoxine hydrolysis mechanism and implicitly the decomposition of hydroxylammonium ion under protothropy conditions.
Products such as methylamine, acetic acid, methylacetamide, dimethyltetrasol and azothydric acid being found among the hydrolysis reaction products of acetonoxine with sulphuric acid, the conclusion is drawn that the marked reduction in yields is due to Schmidt's reaction.
The elucidation of this fact as well as some contributions to the decomposition mechanism of hydroxylammonium salts under protothropy conditions helped finding the practical conditions for the echnology of the reactive-quality hydroxylammonium sulphate.

Rev. Chim. **21**, 1970, nr. 4, p. 213
D.C. 547.238

V. Preda, A. Corina: **The obtention of cryolithe from fluosilicic acid**

The paper deals with the utilization of fluorine from phosphatic rocks as a raw material foe manufacturing fluorine salts. Thus, the fluosilicic acid, a waste of the fortilizer industry has been used for manufacturing the cryolithe required by the aluminium industry. Two processes—ammoniacal and alcaline—have been tested, taking into account the impurification of fluosilicic acid with P_2O_5, impurity which is harmful in aluminium fabrication.
The results are given of laboratory and semi-industrial experiments which have shown the posibilty of recovering from this raw material, the cryolithe with appropriate characteristics.

Rev. Chim. **21**, 1970, nr. 4, p. 217
D.C. 661. 862. 369

I. Boitan D. Angelescu, A. Liţiu, E. Munteanu: **A method of manufacturing the ammonium chloride**

This method of manufacturing ammonium chloride is based on the enriching of the filter solution in NH_4Cl by using the labile ammonium salts — $(NH_4)_2CO_3$, NH_3HCO_4, NH_4OH — existing in the solution. This is achieved by adding final lye-a waste from soda production-processed in a special way.
The processing of the final lye consists in removing the suspensions and purifying from the ion SO_4^{2-} and CO_2; the subsequent concentration allows to separate the sodium chloride by using in the saturation stage the NH_4Cl-enriched solution and obtaining a solution of $CaCl_2$ at a concentration of 640 g/l. By treating the filter solution with a solution of $CaCl_2$ one obtains $CaCo_3$ pp which is removed by decantation and the content pf NH_4Cl increases in equivalent quantity. The solution is then saturated with sodium chloride in a quantity well determined by calculus from the ternary diagram drawn to this end.
A cooling temperature of $-15°C$ for a relatively short time allows to obtain NH_4Cl separation yields by crystallization of about 50%. A purity of 98% NH_4Cl is imparted to the finished product and the presence of $NaHCO_3$ in the crystals is avoided.
The economic efficiency of the method is also demonstrated by the fact that about 0.7 t of $CaCO_3$ pp — a product widely used in the paper industry — is obtainable for each ton of ammonium chloride.

Rev. Chim. **21**, 1970, nr. 4, p. 223
D.C. 661. 521

M. Tertişco, Şarlea: **The experimental optimizing of the tehnological regimes of the pilot installations**

The paper presents some methods of determining the optimum stationary regime of pilot installations. Some experimental research methods more effective than the presently used ones are suggested.

Rev. Chim. **21**, 1970, nr. 4, p. 235
D.C. 65. 012. 122: 66. 013. 5

СОДЕРЖАНИЕ

К. КОСМА, Л. ЩОМОНТАНИЙ, В. ПЭРЭУШАН

Агенты термического перемещения на основе этиленгликолей 193

М. КЛАНГ, П. ЖЕОРЖЕСКУ

Сырье для производства жирных синтетических кислот 199

Н. РЭШАНУ

Производные из класса тиоксантона. Синтезы на основе 4- метилтиоксантона 203

И. ПЕТРАРИУ, С. ДРЭГАН

Химическая стабильность сильно щелочных аннионитов типа II. 207

И. ВЕЛЯ, ШТ. ПАНЧЕСКУ

Получение чистых гидроксил аммонииных солей из отечественного сырья 213

В. ПРЕДА, А. КОРИНА

Получение криолита из фторкремниевой кислоты 217

И. БОЙТАН, Д. АНЖЕЛЕСКУ, А. ЛИЦИУ, Е. МУНТЯН

Способ по производству хлористого аммония 223

М. ТРАНДАФИРЕСКУ:

Возможности успользования отработанного электролита из электролиза меди 227

Р. З. ТУДОСЕ

Перемещение массы сопровождаемое химической реакцией в системе твердое вещество-некаталитический флюид 231

М. ТЕРТИШКО, И. ШАРЛЯ

Экспериментальная оптимизация технологических режимов на научно-испытательных станциях 235

К. МАНОЛИУ, Ф. ПЕТРУК, О. ПОПЕСКУ

Применения абсорбционной спектрометрии в И. К. для молекулярных сит 4 Å 241

К. Косма, Л. Щомонтаний, В. Пэрэушан: **Агенты термического перемещения на основе этиленгликолей.**

Составили пять типов охлаждающих растворов на основе этиленгликолей с добавкой коррозийных ингибиторов, антиокисляющих и антипенообразующих. Излучали физические и химические свойства характерные этим растворам и уточнили области и условия применения.

Rev. Chim. **21**, 1970, nr. 4, p. 193
Д.К. 66.015.24

М. Кланг, П. Жеоржеску: **Сырьё для производства жирных синтетических кислот.**

Обсуждается вопрос нахождения наиболее подходящего сырья для производства синтетических жирных кислот. Приводится обозрение наиболее важных методов достижения этого синтеза; устанавливаются критерии для селекционирования наиболее соответствующего сырья с экономической и качественной точек зрения. Описываются аналитические методы применяемые в виду достижения этой цели. Останавливаются на возможности использования мягких парафинов получаемых путём депарафинизации газоилей.

Rev. Chim. **21**, 1970, nr. 4, p. 199
Д.К. 665.12

И. Веля, Шт. Панческу: **Получение чистых гидроксил аммониниых солей из отечественного сырья.**

В настоящей работе, помимо решения ряда вопросов технического характера, уточнения технологии по получению главных солей гидроксил аммония, сульфата и хлоргидрата реактивного характера, приносят теоретический вклад по комплексному механизму гидролиза ацетоноксина включительно и по механизму разложения иона гидроксиламмония в прототропных условиях. Путем децелирования между продуктами реакции гидролиза ацетоноксина с серной кислотой как напр: метиламина, уксусной кислоты, метил ацетамида, диметилтетразоля и азотисто-водородной кислоты, вывели заключение что заметное уменьшение выхода обязано реакции Шмидта. Выяснение этого, а также дополнения сделанные для механизма разложения гидроксиламмониных солей в прототропных условиях привели к практическому решению технологии гидроксиламмониевого сульфата реактивного качества.

Rev. Chim. **21**, 1970, nr. 4, p. 213
Д. К. 547.238

В. Преда, А. Корина: **Получение криолита из фторкремниевой кислоты**

Работа занимается использованием фтора ис фосфатных пород в качестве сырья для производства фтористых солей. Таким образом фторкремниевая кислота, отход из промышленностн удобрении была использована в производстве криолита, продукт необходимый для алюминиевой промышленности. Испытывали два способа, аммиачий и щелочной, учитывая загрязнения фторкремнивой кислоты P_2O_5, примеси вредные в производстве алюминия.
Приводят результаты лабораторных и полупромышленных испытании которые показали возможность рекупераци криолита с соответствующими характеристикамии этого сырья

Rev. Chim. **21**, 1970, nr. 4, p. 217
Д.К. 661.862.369

И. Боитан, А. Анжелеску, А. Лициу, Е. Мунтяну: **Способ по производству хлористого аммония.**

Этот способ производства хлористого аммония основывается на обогащении фильтровального раствора в NH_4Cl путем использования неустоичивых солей аммония — $(NH_4)_2CO_3 \cdot NH_4HCO_3 \cdot NH_4OH$ — имеющихся в растворе. Это достигается посредством добавки конечной щелочи-отход из производства соды переработанной особым способом. Переработка конечной щелочи состоит в удалении взвеси, очистки от иона SO_4^{2-} и CO_2 последующая концентрация позволяет отделить хлористый натрии с применением в фазе насыщения обогащающего раствора NH_4Cl и получение раствора $CaCl_2$ с концентрацией в 640 г/л. Посредством обработки фильтрирующего раствора раствором $CaCl_2$ образуется $CaCO_3$р.р. который удаляется путём осаждения, а содержание NH_4Cl повышается в равном количестве. Раствор насыщают хлористым натрием в очень точном количестве, подсчитанном из третичной диаграммы сделанной для этой цели. Температура охлаждения в—15° С в относительно короткое время позволяет получить выходы по отделению NH_4Cl путём кристаллизации примерно в 50%. Конечному продукту обеспечивают чистоту в 98% NH_4Cl и устраняют наличие $NaHCO_3$ в кристаллах. Этот способ доказывает экономичность еще и тем что паралельно на каждую тонну хлористого аммония получают около 0,7 т $CaCO_3$р.р. — продукт с широким потреблением в бумажной промышленности.

Rev. Chim. **21**, 1970, nr. 4, p. 223
Д.К. 661.521

М. Тертишко, И. Шарля: **Экспериментальная оптимизация технологических режимов на научно-испытательных станциях.**

В работе приводят ряд методов по определению оптимального стационарного режима наиспытательных станциях. Предлагают более эффективные методы опытных исследовании чем те которые применяются в настоящее время.

Rev. Chim. **21**, 1970, nr. 4, p. 235
Д.К. 65.012.122:66.013.5

INHALT

C. COSMA, L. CSOMONTANYI, V. PĂRĂUȘANU

Wärmeüberträger auf Äthylenglykol-Basis 193

M. KLANG, P. GEORGESCU

Rohstoffe für die Herstellung der synthetischen Fettsäuren 199

N. RĂȘANU

Derivate der Thioxanthonklasse. Synthese auf Grund von 4-Methylthioxanthon 203

I. PETRARIU, S. DRĂGAN, P. PETRARIU

Chemische Stabilität der stark basischen Anione Typ II..... 207

I. VELEA, ST. D. PAUCESCU

Gewinnung der reinen Ammoniumhydroxylsalze aus einheimischen Rohstoffen 213

V. PREDA, A. CORINA

Gewinnung des Kryoliths aus Fluorsiliziumsäure 217

I. BOITAN, D. ANGELESCU A. LIȚIU, E. MUNTEANU

Verfahren zur Herstellung des Ammoniumchlorids 223

M. TRANDAFIRESCU

Verwertungsmöglichkeiten des erschöpften Elektrolyts von der Kupferelektrolyse 227

R. Z. TUDOSE

Massenübertragung in Begleitung einer chemischen Reaktion in nichtkatalytischen Fest-Flüssig-Systemen 231

M. TERTIȘCO, I. ȘARLEA

Experimentale Optimalgestaltung des technologischen Betriebs in Versuchsanlagen 235

C. MANOLIU, F. PETRUC, OV. POPESCU

Anwendung der Infrarot-Absorbtionsspektronomie bei Molekularsieben von 4 Å 241

C. Cosma, L. Csomontanyi, V. Părăușanu: **Wärmeüberträger auf Äthylenglykol-Basis**

Es wurden fünf Arten von Kühlflüssigkeiten auf Grund Äthylglykole entwickelt, die mit Korrosionshemmittlen, Oxydationsschutzmitteln und schaumunterbindenden Stoffen angereichert wurden.
Ferner wurden die charakteristischen physikalischen und chemischen Eigenschaften dieser Lösungen untersucht und die Bereiche und Bedingungen ihrer Anwendung festgelegt.

Rev. Chim. **21**, 1970, nr. 4, p. 193
D.K. 66.015.24

M. Klang, P. Georgescu: **Rohstoffe für die Herstellung der synthetischen Fettsäuren**

Es wird das Problem der Auswahl der entsprechendsten Rohstoffe für die Herstellung synthetischer Fettsäuren behandelt. Zu diesem Zweck wird ein Überblick über die wichtigsten Verfahren zur Durchführung dieser Synthese geboten und die Auswahlkriterien des entsprechenden Rohstoffs vom technischen, wirtschaftlichen und qualitativen Standpunkt aus festgelegt. Es werden die, in dieser Hinsicht angewandten analytischen Methoden beschrieben und auf die Anwendungsmöglichkeiten der weichen Praffine hingewiesen, die durch die Entparaffinierung der Gasöle gewonnen werden.

Rev. Chim. **21**, 1970, nr. 4, p. 199
D.K. 665.12

I. Velea, St. D. Paucescu: **Gewinnung der reinen Ammoniumhydroxylsalze aus einheimischen Rohstoffen**

Ausser der Lösung eines technischen Problems. der Entwicklung einer Technologie für die Gewinnung der wichtigsten Ammoniumhydroxylsalze, Sulfat und Chlorhydrat reaktiven Charakters, wird auch ein theoretischer Beitrag zum komplexen Mechanismus der Azetonoxynhydrolyse sowie des Zersetzungsmechanismuses des Ammoniumhydroxylions unter Protothropiebedingungen geleistet.
Durch die Bestimmung einiger. Produkte der Azetonoxynhydrolyse wie Methylamin, Essigsäure, Methylazetamid, Dimethyltetrasol und hydrierter Salpetersäure mit Schwefelsäure wurde geschlossen, dass die weitgehende Verminderung der Ausbeute auf die Schmidt-Reaktion zurückzuführen ist.
Die Klärung dieses Problems wie auch die Vervollständigungen zum Zersetzungsmechanismus der Ammoniumhydroxylsalze unter Protothropiebedingungen ergab die praktische Lösung der Gewinnungstechnologie des reaktiven Ammoniumhydroxylsulfats.

Rev. Chim. **21**, 1970, nr. 4, p. 213
D.K. 547.238

V. Preda, A. Corina: **Gewinnung des Kryoliths aus der Fluorsiliziumsäure**

Es wird auf die Verwendudg des Fluors aus den phosphorhaltigen Erzen als Rohstoff für die Herstellung der Fluorsalze hingewiesen. So wurde die Fluorsiliziumsäure, die in der Kunstdüngerindustie anfällt, für die Herstellung des Kryoliths, eines, für die Aluminiumindustrie notwendigen Erzeugnisse verwendet.
Es wurden zwei Verfahren, ein Ammoniak-und ein Alkaliverfahren getestet, wobei die Verunreinigung der Fluorsiliziumsäure mit P_2O_5 in Betracht gezogen wird, da diese sich auf die Aluminiumherstelung negativ auswirkt.
Der Aufsatz enthält die Versuchsergebnisse, die im Laboratorium und in halbindustriellem Masstab vorgenommen und die Möglichkeit ergeben haben, aus diesem Rohstoff Kryolith mit entsprechenden Eigenschaften zu gewinnen.

Rev. Chim. **21**, 1970, nr. 4, p. 217
D.K. 661.862.369

I. Boitan, D. Angelescu, A. Liţiu, E. Munteanu: **Verfahren zur Herstellung des Ammoniumchlorids**

Dieses Herstellungsverfahren des Ammoniumchlorids beruht auf der Anreicherung der Filterlösung in NH_4Cl durch Verwendung labiler Ammoniumsalze – $(NH_4)_2CO_3$, NH_4HCO_3, OH_4OH – die in der Lösung vorhanden sind. Dies wird durch die Beigabe von Endlauge, die bei der Sodaherstellung anfällt und in besonderer Weise behandelt wird, erzielt. Diese Behandlung besteht darin die Suspensionen zu beseitigen und das SO_4^{2-} – und CO_3 Ion zu reinigen; die nachträgliche Konzentration ermöglicht die Trennung des Natriumchlorids bei Verwendung der in NH_4Cl angereicherten Lösung in der Sättigungsphase und die Gewinnung einer $CaCl_2$-Lösung bei einer Konzentration von 640 g/l.
Durch die Behandlung der Filterlösung mit $CaCl_2$-Lösung fällt $CaCO_3$ p.p. an, das durch Absetzung beseitigt wird, während der Gehalt an NH_4Cl in entsprechender Weise anwächst. Die Lösung wird sodann in Natriumchlorid in einer wohlberechneter Menge gesättigt, die in einem zu diesem Zweck aufgestellten Diagramm angeführt ist.
Die Kühltemperatur von –15°C, von relativ kurzer Dauer, ermöglicht die Erzielung einer Trennungsausbeute des NH_4Cl durch Kristallisation bei 50%. Dem Endprodukt ist eine Reinheit von 98% NH_4Cl gesichert und das Vorhandensein des $NaHCO_3$ im Kristall wird vermieden.
Die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens beruht auch darauf, dass je Tonne Ammoniumchlorid auch etwa 0,7 t $CaCO_3$ p.p.-anfallen, ein Erzeugnis, das in der Papierindus rie eine breite Verwendung findet.

Rev. Chim. **21**, 1970, nr. 4, p. 223
D.K. 661.521

M. Terţişco, I. Şarlea: **Experimentale Optimalgestaltung des technologischen Betriebs in Versuchsanlagen**

Die Verfasser beschreiben einige Verfahren zur Bestimmung des stationären Optimalbetriebs in Versuchsanlagen. Es werden Forschungsverfahren vorgeschlagen, die die bisher angewandten an Wirksamkeit übertreffen.

Rev. Chim. **21**, 1970, p. 4, p. 235
D.K. 65.012.122:65.013.5

SOMMAIRE

C. COSMA, L. CSOMONTANYI, V. PĂRĂUȘANU

Agents de transfert thermique à base d'éthylèneglycols 193

M. KLANG, P. GEORGESCU

Matières premières pour la fabrication des acides gras synthétiques..... 199

N. RĂȘANU

Dérivés de la classe de la thioxanthone. Synthèses à base de 4-méthyl-thioxanthone 203

I. PETRARIU, S. DRĂGAN, P. PETRARIU

La stabilité chimique des anionites fortement basiques du type II..... 207

I. VELEA, ST. D. PAUCESCU

L'obtention des sels d'hydroxylammonium purs à partir de matières premières indigènes 213

V. PREDA, A. CORINA

L'obtention de la cryolithe à partir de l'acide fluosilicique 217

I. BOITAN, D. ANGELESCU, A. LIȚIU, E. MUNTEAN

Procédé pour la fabrication du chlorure d'ammonium 223

M. TRANDAFIRESCU

Possibilités de mettre en valeur l'électrolyte épuisé de l'électrolyse du cuivre 227

R. Z. TUDOSE

Transfert de masse accompagné de réactions chimiques dans les systèmes solide-fluide non-catalytiques 231

M. TERTIȘCO, I. ȘARLEA

L'optimisation expérimentale des régimes technologiques des installations-pilote 235

C. MANOLIU, F. PETRUC, OV. POPESCU

Applications de la spectrométrie d'absorption en infra-rouge chez les tamis moléculaires de 4 Å 241

C. Cosma, L. Csomontanyi V. Părăușanu: **Agents de transfert thermique à base d'éthylèneglycols**

On a élaboré cinq types de solutions de refroidissement à base d'éthylèneglycols additivés d'inhibiteurs de corrosion, d'antioxydants et d'antiécumants. On a étudié les propriétés physiques et chimiques caractéristiques de ces solutions et on a précisé les domaines et les conditions d'utilisation.

Rev. Chim. **21**, 1970, nr. 4, p. 193

C.D. 66.015.24

M. Klang, P. Georgescu: **Matières premières pour la fabrication des acides gras synthétiques**

On discute les possibilités de trouver les matières premières les plus adéquates pour la fabrication des acides gras synthétiques. On passe en revue les principales méthodes utilisées pour réaliser cette synthèse; on établit les critères pour la sélection — du point de vue technique, économique et qualitatif — de la matière première la plus appropriée. On décrit les méthodes analytiques utilisées dans ce but. On insiste sur les possibilités d'utiliser les paraffines molles obtenues par déparaffinage des gas-oils.

Rev. Chim. **21**, 1970, nr. 4, p. 199

C.D. 665.12

I. Velea, St. D. Paucescu: **L'obtention des sels d'hydroxylammonium purs à partir de matières premières indigènes**

L'article offre la solution d'un problème de caractère technique: la mise au point d'une technologie pour l'obtention des principaux sels d'hydroxylammonium — le sulfate et le chlorehydrate de qualité réactive. Il contient également une contribution théorique au mécanisme complexe d'hydrolyse de l'acétonoxine et, implicitement, au mécanisme de décomposition de l'ion d'hydroxylammonium, dans des conditions de prototropie.
Le fait que des produits tels que la méthylamine, le diméthyltétrazol et l'acide azothydrique aient été décelés parmi les produits de réaction d'hydrolyse de l'acétonoxine avec l'acide sulfurique a permis de conclure que la diminution sensible des rendements est due à la réaction Schmidt.
L'élucidation de cet aspect, ainsi que les compléments apportés au mécanisme de décomposition des sels d'hydroxylammonium dans des conditions de prototropie ont fourni la solution pratique de la technologie du sulfate d'hydroxylammonium de qualité réactive.

Rev. Chim. **21**, 1970, nr. 4, p. 213

C.D. 547.238

V. Preda, A. Corina: **L'obtention de la cryolithe à partir de l'acide fluosilicique**

L'article s'occupe de l'utilisation du fluore des roches phosphatiques, en tant que matière première dans la fabrication des sels de fluore. Ainsi, l'acide fluosilicique, déchet de l'industrie des engrais a été utilisé dans la fabrication de la cryolithe, produit nécessaire à l'industrie de l'aluminium. On a expérimenté deux procédés—ammoniacal et alcalin en tenant compte de l'impurification de l'acide fluosilicique au P_2O_5, impureté nuisible dans la fabrication de l'aluminium.
On donne les résultats expérimentaux de laboratoire et semi-industriels qui font ressortir la possibilité de récupérer à partir de cette matière première la cryolithe aux caractéristiques appropriées.

Rev. Chimie **21**, 1970, nr. 4, p. 217

C.D. 661.862.369

I. Boitan, D. Angelescu, A. Liţiu, E. Munteanu: **Procédé pour la fabrication du chlorure d'ammonium**

Ce procédé de fabrication du chlorure d'ammonium est basé sur l'enrichissement de la solution de filtre en NH_4Cl par l'utilisation des sels labiles d'ammonium — $(NH_4)_2CO_3$, NH_4HCO_3, NH_4OH — présents dans la solution. Cela se réalise par adjonction de lessive finale—déchet de la fabrication de la soude — transformée de manière spéciale. La transformation de la lessive finale consiste dans l'élimination des suspensions et la purification de l'ion SO_4^{2-} et CO_2; la concentration ultérieure permet de séparer le chlorure de sodium avec utilisation dans la phase de saturation de la solution enrichie en NH_4Cl et d'obtenir une solution de $CaCl_2$ à la concentration de 640 g/l.
En traitant la solution de filtre à une solution de $CaCl_2$, il se forme $CaCO_3$ pp qui s'élimine par décantation et la teneur en NH_4Cl augmente en quantité équivalente. La solution est ensuite saturée au chlorure de sodium en quantité bien déterminée par calcul du diagramme ternaire construit à cet effet.
La température de refroidissement de $-15°C$ pour une période relativement courte permet d'obtenir des rendements de séparation par cristallisation du NH_4Cl d'environ 50%. On assure au produit fini une pureté de 98% NH_4Cl et on évite la présence du $NaHCO_3$ dans les cristaux. L'efficacité économique du procédé ressort également du fait que l'on obtient en outre pour chaque tonne de chlorure d'ammonium environ 0,7 t de $CaCO_3$ pp, produit largement utilisé dans l'industrie du papier.

Rev. Chim. **21**, 1970, nr. 4, p. 223

C.D. 661.521

M. Tertişco, I. Şarlea: **L'optimisation expérimentale des régimes technologiques des installations-pilote**

Après avoir présenté certaines méthodes pour la détermination du régime stationnaire optimum des installations — pilote, on propose des méthodes expérimentales de recherche plus efficaces que celles utilisées actuellement.

Rev. Chim. **21**, 1970, nr. 4. p. 235

C.D. 65.012.122: 66.013.5

C. Cosma, L. Csomontany și V. Părăușanu

ORSZÁGOS MŰSZAKI DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT 1883

AGENȚI DE TRANSFER TERMIC PE BAZĂ DE ETILENGLICOLI

Din căldura eliberată prin arderea combustibilului în motoarele cu ardere internă, în medie numai 24% se consumă pentru lucru util, 7% se pierde prin radiație, 36% se elimină cu gazele de combustie, iar diferența de 33% trebuie să fie îndepărtată, direct sau indirect, prin intermediul unor fluide de răcire [1].

Datorită disponibilității și capacității calorice ridicate, apa a fost și continuă să fie lichidul de răcire cu cea mai largă utilizare. Folosirea ei prezintă însă și unele dezavantaje, cum sînt: caracterul corosiv asupra majorității metalelor care intră în structura sistemelor de răcire, punctul de solidificare destul de ridicat și volumul specific mai mare în starea solidă decît în cea lichidă, ceea ce în cazul motoarelor care funcționează cu intermitență și în condiții climatice severe poate provoca avarii prin mărirea de volum care intervine la înghețarea lichidului de răcire.

Caracteristicile tehnico-economice ale unui lichid anticongelant sînt, în general, următoarele: coeficient de transfer termic ridicat, punct de congelare scăzut, coeficient redus de dilatare, viscozitate mică la temperaturi joase, stabilitate chimică, proprietăți anticorosive și preț de cost scăzut.

În general, ca lichide de răcire s-au folosit unele lichide pure cu punct de congelare scăzut, ca: alcoolul metilic, alcoolul etilic, glicerina sau unele soluții apoase ale clorurilor de calciu sau sodiu. Ansamblul de condiții tehnico-economice menționate este satisfăcut în modul cel mai favorabil, în prezent, de către soluțiile apoase ale etilenglicolilor.

În tabela 1 sînt prezentate principalele proprietăți fizice ale unora dintre lichidele care au fost folosite ca lichide de răcire, în comparație cu proprietățile similare ale monoetilenglicolului (MEG), dietilenglicolului (DEG) și trietilenglicolului (TEG).

Din analiza acestor date se observă că soluțiile apoase ale monoetilenglicolului prezintă cele mai avantajoase caracteristici pentru folosirea lor ca lichide de răcire.

Etilenglicolii au puncte de fierbere ridicate și nu formează amestecuri azeotrope cu apa. Au stabilitate termică ridicată, iar soluțiile lor apoase în concentrații de 50% au puncte de congelare scăzute. Datorită temperaturii de fierbere ridicate, etilenglicolii nu se pierd prin evaporare la temperatura de funcționare a motoarelor, iar coeficientul lor de conductibilitate termică le asigură un transfer termic ridicat.

În concluzie, soluțiile apoase ale etilenglicolilor permit și asigură o bună funcționare a motoarelor în condiții climatice variate.

Dintre dezavantajele pe care le prezintă folosirea soluțiilor apoase ale etilenglicolilor ca lichide de răcire, se menționează acțiunea corosivă asupra metalelor și capacitatea de a forma spume în prezența fracțiunilor petroliere. Pentru a se corecta aceste inconveniente este necesar ca soluțiile apoase ale etilenglicolilor să fie aditivate înainte de a fi introduse în sistemele de răcire cu agenți anticorosivi, antioxidanți și antispumanți.

În această lucrare s-au studiat caracteristicile principale ale sistemelor binare: apă—MEG, apă—DEG, apă—TEG și ale sistemelor ternare apă—MEG—DEG și apă—MEG—TEG în vederea adoptării celei mai economice variante pentru fabricarea în

Tabela 1

PROPRIETĂȚILE FIZICE ALE CÎTORVA SUBSTANȚE UTILIZABILE ÎN AMESTECURI ANTIGER

Proprietăți	Apă	Metanol	Etanol	Glicerină	MEG	DEG	TEG
Greutate moleculară	18,016	32,04	46,07	92,09	62,07	106,12	150,18
Greutate specifică la 20°C	1	0,7924	0,7905	1,2636	1,1155	1,1184	1,1270
Căld. specif. cal/g.°C	$0,9976^{25}$	$0,600^{20}$	$0,581^{25}$	$0,577^{25}$	$1,574^{25}$	$0,553^{25}$	$0,530^{25}$
Punct de congelare, °C pur	—	—97,7	—117,3	—17	—13,3	— 8,3	— 7,0
Soluție apoasă 50%	—	—44,5	— 30,6	—22	—36,6	—26,1	—23,6
Punct de fierbere, °C	100	64,5	78,4	290	197,3	244,8	285,5
Presiunea vaporilor la 20°C	17,535	96,1	44,1	0,00035	0,12	0,01	—
Punct de inflamabilitate, °C	—	15,6	18,9	176,7	115,6	143,3	—
Viscozitate la 20°C, cP	1,01	0,59	1,19	1,499	20,9	35,7	47
Conductibilitate termică la 30°C, kcal/m.h.°C	0,522	0,180	0,147	0,245	0,241	0,205	0,190
Căldura de vaporizare, kcal/kg	538,7	262,8	204,0	197,5	191,1	—	—

Tabela 2

TEMPERATURILE DE CONGELARE ALE UNOR AMESTECURI TERNARE APĂ—MEG—DEG

Nr. crt.	Compoziția amestecului, % gr.			Temperatura de congelare, °C	Compoziția amestecului, % gr.			Temperatura de congelare, °C
	apă	MEG	DEG		apă	MEG	DEG	
1	40,0	36,0	24,0	—47,3	40,0	24,0	36,0	—44,4
2	40,0	48,0	12,0	—48,3	40,0	11,0	49,0	—42,1
3	50,0	45,0	5,0	—35,2	50,0	40,0	10,0	—33,8
4	60,0	36,0	4,0	—23,4	60,0	24,0	16,0	—21,3
5	70,0	18,0	12,0	—12,5	70,5	23,6	5,9	—13,4
6	80,0	16,0	4,0	— 7,7	80,2	11,9	7,9	— 7,00
7	90,0	6,0	4,0	— 3,0	89,9	1,9	8,2	— 2,4

Tabela 3

TEMPERATURILE DE CONGELARE ALE UNOR AMESTECURI TERNARE APĂ—MGE—TEG

Nr. crt.	Compoziția amestecului, % gr.			Temperatura de congelare, °C	Compoziția amestecului, % gr.			Temperatura de congelare, °C
	apă	MEG	TEG		apă	MEG	TEG	
1	40,0	51,0	9,0	—50,2	40,0	45,0	15,0	—48,4
2	40,0	54,0	6,0	—51,1	40,0	48,0	12,0	—49,1
3	45,0	46,75	8,25	—41,8	45,0	41,25	13,75	—40,1
4	45,0	49,5	5,5	—42,6	45,0	44,0	11,0	—40,5
5	50,0	42,5	7,5	—34,4	50,0	37,5	12,5	—33,0
6	50,0	45,0	5,0	—35,2	50,0	40,0	10,0	—33,6
7	60,0	34,0	6,0	—22,8	60,0	30,0	10,0	—22,0
8	60,0	36,0	4,0	—23,4	60,0	32,0	8,0	—22,4
9	75,0	21,25	3,75	—10,8	75,0	18,75	6,25	—10,3
10	75,0	22,5	2,5	—11,2	75,0	20,0	5,0	—10,6

țara noastră a lichidelor de răcire pe bază de etilenglicoli.

Proprietățiile fizice și chimice ale soluțiilor apoase de etilenglicoli

Temperatura de congelare este una din proprietățile importante ale soluțiilor apoase ale etilenglicolilor.

În figura 1 sînt prezentate diagramele, temperatura de congelare-concentrație ale sistemelor binare apă—MEG, apă—DEG și apă—TEG.

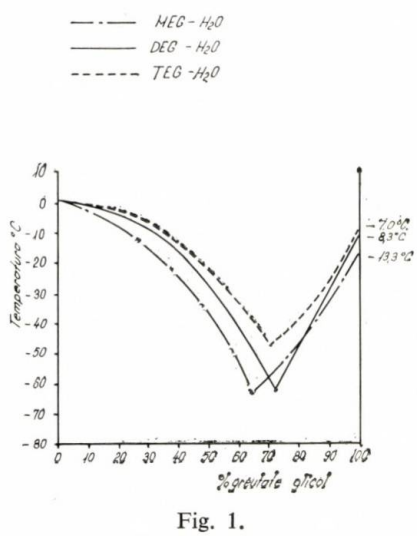


Fig. 1.

Se observă că sistemul apă—MEG prezintă un eutectic la concentrația de 66% MEG, corespunzător unei temperaturi de congelare de —64°C. Sistemul apă—DEG formează un eutectic la concentrația de 72% DEG cu temperatura de congelare de —62°C, iar sistemul apă—TEG formează un eutectic la concentrația de 74% TEG cu temperatura de congelare —46°C [2].

În tabelele 2 și 3 sînt prezentate valorile temperaturilor de congelare ale unor amestecuri ternare apă—MEG—DEG și apă—MEG—TEG.

Aceste determinări au fost efectuate pentru a se stabili limitele de concentrație în funcție de temperaturile de congelare, în care MEG poate fi parțial înlocuit cu DEG sau TEG [3].

Căldura specifică. Soluțiile apoase de etilenglicol, care s-au dovedit a fi cele mai indicate pentru a fi folosite ca agenți de transfer termic pentru motoarele cu ardere internă atît din punct de vedere tehnic, cît și economic, au căldura specifică cuprinsă între valoarea 1, care corespunde apei, și 0,556 cal/g.°C, corespunzătoare monoetilenglicolului.

În tabela 4 sînt prezentate valorile căldurilor specifice ale unor amestecuri de MEG—apă și variația acestor mărimi cu temperatura pînă la limita de funcționare a motoarelor cu ardere internă.

După cum rezultă din aceste date, la temperatura de 80°C, care reprezintă, în general, temperatura de funcționare a motoarelor cu ardere internă, soluția de 60% etilenglicol are căldura specifică de 0,815 cal/g.°C, adică cu aproximativ 18% mai mică decît căldura specifică a apei la aceeași temperatură. În consecință, pentru preluarea aceleiași cantități de căldură va fi necesară recircularea unei cantități

Tabela 4

CĂLDURA SPECIFICĂ A SOLUȚIILOR DE ETILENGLICOL LA DIFERITE TEMPERATURI

Etilenglicol, % gr.	0	20	40	60	80	100
Temperatură, °C	călduri specifice, cal. $grad^{-1}$, g^{-1}					
15,5	0,9996	0,928	0,835	0,734	0,642	0,556
26,5	0,9982	0,933	0,847	0,756	0,658	0,569
37,6	0,9980	0,938	0,858	0,766	0,672	0,581
48,6	0,9985	0,942	0,868	0,780	0,687	0,594
60,0	0,9994	0,947	0,877	0,794	0,700	0,606
71,0	1,0008	0,951	0,886	0,805	0,713	0,619
82,3	1,0027	0,956	0,894	0,816	0,726	0,631
93,4	1,0052	0,961	0,902	0,826	0,739	0,644
104,5	1,0080	0,966	0,909	0,836	0,750	0,656
115,5	1,0130	0,972	0,917	0,846	0,782	0,668

de anticongelant cu 18% mai mare decît în cazul folosirii apei ca lichid de răcire, măsură care se are în vedere la proiectarea motorului.

Viscozitatea soluțiilor apoase de etilenglicol reprezintă o proprietate care influențează domeniul de utilizare a acestor lichide ca agenți de transfer termic.

Tabela 5

VISCOZITATEA DINAMICĂ A SOLUȚIILOR APOASE DE ETILENGLICOL

Etilenglicol, % gr.	0	20	40	60	80	100
Temperatură, °C	viscozitatea, cP					
—46				286,4	835	
—40				161,9	449	
—34				97,8	259	
—29				62,4	158,2	
—23			19,82	41,7	101,7	
—18			14,14	29,04	68,19	
— 7		4,23	7,93	15,51	34,06	86,9
4	1,55	2,74	4,91	9,19	19,03	45
16	1,12	1,90	3,28	5,89	11,60	25,66
27	0,86	1,39	2,32	4,03	7,58	15,82
38	0,68	1,07	1,72	2,89	5,23	10,38
49	0,56	0,85	1,33	2,17	3,78	7,17
60	0,47	0,69	1,06	1,68	2,83	5,17
71	0,40	0,58	0,86	1,34	2,19	3,86
80	0,35	0,49	0,72	1,09	1,74	2,97
93	0,30	0,43	0,61	0,91	1,41	2,34
100	0,27	0,37	0,53	0,77	1,17	1,89

În tabela 5 sînt prezentate datele referitoare la viscozitatea dinamică a soluțiilor apoase de etilengicol, în intervalul de temperaturi — 46 la + 100°C [2].

Din aceste date se observă că soluțiile cu o concentrație în etilengicol de pînă la 60% sînt proprii spre a fi folosite ca lichide de răcire pînă la temperatura de —40°C, fără a prezenta dificultăți de recirculare a lichidului la pornirea motoarelor.

Acțiunea corosivă. O serie de factori, ca: oxigenul dizolvat, temperatura ridicată, calitatea și viteza de recirculare a agentului de răcire etc., influențează acțiunea de coroziune exercitată asupra sistemului de răcire, care, în anumite condiții, poate să determine chiar uzura prematură a motoarelor.

Timp de 14 zile, la temperatura de 75°C s-a urmărit efectul corosiv al apei cu un conținut de 0,450 g/l săruri (sulfați, cloruri, carbonați) [4] și al glicolului pur asupra unor probe metalice frecvent întrebuințate în construcția sistemelor de răcire. Determinările au fost făcute conform indicațiilor ASTM D 1384—64 aT, și rezultatele sînt prezentate în tabela 6.

Tabela 6

VITEZA DE COROZIUNE A APEI ȘI A MONOETILENGLICOLULUI PUR, $g/m^2/zi$

Eșantioane ASTM D 1384—6 aT	Fier moale (conf. specific. nr. 120)	Oțel SAE 1020	Cupru tip ETP sau GTP	Alamă (conf. specific. nr. 8)	Aliaj plumb-staniu (conf. specific. pt. aliaje)	Aluminiu moale (conform specific. SC 64c)
	viteza de coroziune					
Apă corosivă	8,3	10,3	0,050	0,060	1,43	0,86
MEG 100%	8,47	6,52	0,21	0,051	8,77	0,4

Se observă că vitezele de coroziune ale ambilor constituenți ce formează soluțiile apoase de MEG prezintă acțiune corosivă pronunțată asupra sistemelor de răcire și, deci, nu pot fi folosiți ca agenți de transfer termic în această stare.

Aditivii care sînt folosiți pentru a inhiba acțiunea corosivă a glicolilor trebuie să prezinte o rezervă de alcalinitate care să neutralizeze produsele de oxidare

Tabela 7

CARACTERISTICILE FIZICO-CHIMICE ALE GLICOLILOR INHIBAȚI

Nr. crt.	Caracteristici fizico-chimice	Tipuri de glicoli inhibați					
		conform B.S. 3150/39	realizat de autori	conform B.S. 3151/59	realizat de autori	conform B.S. 3152/59	realizat de autori
1	Densitate la 20°C	1,122—1,126	1,1235	1,131—1,141	1,131	1,119—1,128	1,121
2	*p*H-ul soluției 25% (v/v)	6,9—7,3	7,1	7,0—8,5	7	7,8—8,2	7,9
3	Temperatura de congelare, °C sol. 25% (v/v)	—12	—12	—12	—13,3	—11,7	—13
4	Conținut de inhibitori, % gr.	sodiu 0,075 acid fosforic 0,90—1,0	0,070 0,987	benzoat de sodiu 5—7,5 nitrit de sodiu 0,45—0,55	6 0,53	tetraborat de sodiu 2,4—3	2,5

Tabela 8

COMPOZIȚIA SOLUȚIILOR ȘI PROPRIETĂȚILE FIZICE PRINCIPALE ALE ANTICONGELANȚILOR PREPARAȚI DE AUTORI

Tip antiger	Greutate glicol/apă demineralizată, %	Greutate aditivi, %	Densitate la 20°C	*p*H-ul la 20°C	Temperatura de congelare, °C	Viscozitatea dinamică la 20°C, cP
A	57,6/42,0	Fosfat disodic 0,3 Dextrină 0,1	1,079	7,8	—43	2,46
B	49,7/47,24	Trietanolamină 2,28 Acid fosforic 0,79 Hidroxid de sodiu 0,06 Mercaptobenzotiazol 0,146	1,08	7,85	—40	2,13
C	51,05/45,8	Azotit de sodiu 0,28 Benzoat de sodiu 2,87	1,078	7,5	—32	2,13
D	48,6/50,15	Tetraborat de sodiu 1,25	1,070	7,6	—35	1,86
E	MEG 37,02 DEG 24,7 Apă 36,9	Tetraborat de sodiu 1,2	1,088	7,7	—45	3,33

ale etilenglicolului, și anume acidul glicolic și acidul oxalic. Tipurile de inhibitori care se pot folosi sînt însă limitate de solubilitatea în soluțiile respective și de natura aliajelor folosite pentru confecționarea sistemelor de răcire.

În tabela 7 se prezintă caracteristicile fizico-chimice și compoziția a trei tipuri de glicoli inhibați comparativ cu datele similare recomandate de standardele britanice.

Datorită punctelor de congelare destul de ridicate ale glicolilor, este necesar să se utilizeze ca agenți de răcire soluțiile lor apoase de concentrații apropiate celor ce corespund eutecticelor respective. Pentru a înlătura efectul corosiv al apei de conductă, la prepararea soluțiilor se va folosi apa demineralizată.

Autorii au preparat patru soluții cu proprietăți anticongelante pe bază de MEG—apă și o soluție MEG—DEG—apă care au fost aditivate cu inhibitori de coroziune și antispumanți. În tabela 8 se prezintă compoziția celor cinci soluții cu proprietăți anticongelante, numite curent antiger, precum și proprietățile lor fizice mai importante.

Acțiunea corosivă a celor cinci soluții anticongelante aditivate a fost determinată după metoda ASTM D 1384—64 aT, pe același tip de eșantioane pe care s-a urmărit și acțiunea corosivă a monoetilenglicolului. Rezultatele obținute sînt prezentate în tabela 9.

Tabela 9

VITEZA DE COROZIUNE A SOLUȚIILOR ANTICONGELANTE

Eșantioane ASTM D 1384—64 aT	Soluții antiger				
	A	B	C	D	E
	viteza de coroziune, g/m²/zi				
Fier moale (conf. specific. nr. 120)	0,59	2,68	0,46	0,298	0,02
Oțel SAE 1020	0,22	1,52	0,0032	0,014	0,00067
Cupru tip ETP sau GTP	0,037	1,26	0,66	0,0539	0,00128
Alamă (conf. specific. nr. 8)	0,0047	2,05	0,104	0,077	0,367
Aliaj plumb-staniu (conf. specific. pt. aliaje)	0,029	1,09	1,54	4,05	0,068
Aluminiu moale (conf. specific. SC 64 c)	0,41	2,5	0,045	0,0095	0,085

Comparînd datele din tabela 9 cu cele corespunzătoare din tabela 6 se constată că, prin aditivare, vitezele de coroziune scad cu cîteva ordine de mărime, în funcție de natura aliajului și a substanțelor folosite pentru inhibare.

Dizolvarea unor substanțe anorganice în soluțiile apoase ale glicolilor modifică tensiunea superficială și influențează capacitatea de spumare a acestor soluții. Viscozitatea mărită, volatilitatea scăzută și

Tabela 10

TENSIUNEA SUPERFICIALĂ, COEFICIENȚII DE SPUMARE ȘI DE REZISTENȚĂ AI SPUMELOR SOLUȚIILOR ANTICONGELANTE PREPARATE DE AUTORI

Tip antiger	Temperatură, °C	Tensiune superficială, dyne/cm	Debit, l/h								
			5			10			15		
			K_{sa}	K_{sA}	înălțimea spumei, mm	K_{sa}	K_{sA}	înălțimea spumei, mm	K_{sa}	K_{sA}	înălțimea spumei, mm
A	80	41,729	1,66	2,36	10	1,08	3,8	15	2,4	2,77	22
B	80	42,51	0,25	0,27	1,5	0,75	5,78	6	1	7,8	9
C	80	37,69	0,25	0,21	1,5	0,37	0,2	3	0,55	0,13	5
D	80	35,67	0,83	1,4	5	0,87	1,4	7	0,88	0,83	8
E	80	29,04	0,66	0,31	4	0,75	0,28	6	0,88	0,19	9

punctele de fierbere ridicate ale acestor soluţii favorizează, de asemenea, formarea spumelor stabile.

Spumarea lichidelor de răcire este provocată de neetanşeitatea sistemului de răcire, care permite pătrunderea gazelor de ardere sau a aerului în aceste lichide şi de prezenţa în radiatoare a unor impurităţi de natură organică. Folosirea unui anticongelant uzat, folosirea incorectă a inhibitorilor de coroziune sau lipsa lor pot contribui, de asemenea, la producerea fenomenului de spumare.

Spumele formate ocupă un volum mare, produc pierderi de anticongelant şi provoacă, în final, supraîncălzirea motoarelor.

Combaterea fenomenelor de spumare este, deci necesară şi se poate realiza prin introducerea în soluţiile de răcire a unor substanţe adecvate cu proprietăţi antispumante.

Valorile coeficienţilor de spumare, K_{sa}, şi ale coeficienţilor de rezistenţă a spumelor, K_{sA}, care determină tensiunea superficială şi capacitatea de spumare a celor cinci soluţii anticongelante sînt prezentate în tabela 10.

Datele prezentate în tabelele 8, 9 şi 10 au fost obţinute prin metode analitice recomandate de standardele internaţionale, GOST 159—52, B.S. 3150/59, B.S. 3151/59 şi B.S. 3152/59 şi rezultatele se înscriu foarte bine în limitele admise de aceste standarde.

În concluzie, soluţiile apoase ale etilenglicolilor pot fi folosite cu succes ca agenţi de transfer termic, după o aditivare în prealabil. Cele mai bune rezultate se obţin folosind sistemul binar MEG—apă distilată, dar rezultate similare se pot obţine folosind şi amestecul ternar MEG—DEG—apă distilată (DEG prezintă un preţ de cost mai scăzut decît MEG).

Bibliografie

1. Essig, R. F. În: Chem. Ind., **67**, 1950, p. 41.
2. Curme, G. şi Johnston, Fr. În: Glycols, 1953.
3. Kuska, V. şi Seprakova, M. În: Chem. Zvesti, **4**, 1956, p. 193—203.
4. * * * ASTM D 1177.

◇ ◇ ◇

TÎRGUL DE PRIMĂVRĂ DE LA LEIPZIG, 1—10 MARTIE 1970

La Tîrgul de primăvară de la Leipzig au participat circa 10 000 de expozanţi din 65 de ţări, repartizaţi pe 50 de branşe, halele şi standele, ocupînd o suprafaţă de expunere de 350 000 m².

Motto-ul acestui tîrg a fost: „Pentru comerţ cu toate popoarele şi pentru progres tehnic".

Au participat 11 ţări socialiste prin expoziţii de mari proporţii cu centre de informaţii şi cu numeroase standuri din cele mai diferite domenii. Pe o suprafaţă de 38 500 m², aproximativ 2 000 de expozanţi din ţările socialiste au expus produse care au oglindit creşterea continuă a producţiei şi nivelul economic al acestor ţări.

U.R.S.S. a prezentat produsele în cadrul unei expoziţii colective, precum şi în trei standuri specializate, pe o suprafaţă de 13 000 m², situîndu-se în felul acesta pe primul loc dintre expozanţii invitaţi.

23 de întreprinderi sovietice de comerţ exterior, care reprezintă 750 de întreprinderi de producţie, instituţii şi ministerul pentru aviaţie, au expus produse, sub semnul celei de a 100-a aniversări a zilei de naştere a lui V. I. Lenin.

În centrul atenţiei s-au aflat produse din domeniul construcţiei de aparatură ştiinţifică, instalaţii de prelucrare a datelor, proiecte industriale, echipamente chimice. Aproximativ 180 de diferite aparate de control, reglare şi măsură, au fost prezentate în stare de funcţionare.

R. P. Polonă, care a ocupat o suprafaţă de circa 7 800 m² şi a prezentat produse de export din 20 de domenii ale tehnicii şi industriei bunurilor de consum.

Din R. S. Cehoslovacă 32 de întreprinderi industriale şi de comerţ exterior, au expus pe o suprafaţă de 7 000 m² în 45 de standuri specializate.

Industria şi comerţul exterior al Republicii Populare Ungare au participat în mai mare măsură decît pînă anul acesta, suprafaţa fiind extinsă cu 20%.

21 de standuri specializate, 11 ramuri din industria bunurilor de larg consum, au fost amplasate pe o suprafaţă de 4 000 m², principalele produse fiind maşinile de construcţie şi containerele.

R. P. Bulgaria a participat cu 13 standuri specializate în domeniile electrotehnică, electronică, maşini unelte, maşini agricole etc.

R. S. România a fost prezentă la tîrgul de la Leipzig — martie 1970 — pentru a 35-a oară cu o gamă bogată de mostre de produse tehnice şi bunuri de larg consum.

Au fost prezente opt întreprinderi de comerţ exterior, cu standuri specializate: maşini unelte, prese, transformatoare, dalte cu role de diferite tipuri, pompe axiale etc. Cu totul noi au fost două mecanisme — proventer, cu impulsionare hidraulică. În incinta marelui parc al expoziţiei a fost plasat un serviciu de informaţii.

R.S.F. Iugoslavia a fost prezentă cu 36 de standuri cuprinzînd produse de consum, bunuri alimentare, textile, produse farmaceutice etc.

Pe o suprafaţă mărită cu 50% au expus anul acesta R. D. Vietnam, R. P. D. Coreeană şi Republica Cuba.

R.P. Mongolă a participat, de asemenea, la acest tîrg.

Un total de 25 de ţări în curs de dezvoltare au participat la tîrg cu produse specifice naţionale industriale: Algeria, Republica Arabă Unită — (cea mai importantă expozantă dintre ţările arabe) — Ceylon, în special cu produse agricole, R. P. Iemenul de Sud, Republica Irak şi Republica Democrată Sudaneză, aceste trei ţări din urmă fiind prezente cu o expoziţie colectivă, India, Liban, R. Arabă Siriană.

Dintre ţările latine, Brazilia a ocupat cea mai mare suprafaţă de expoziţie. Apoi au urmat Columbia cu o ofertă multilaterală, Chile, Mexico ş.a.

Aproximativ 2 800 de expozanţi din 27 de state industriale capitaliste europene şi de peste ocean au participat pe o suprafaţă de circa 65 000 m².

Oferta Angliei s-a desfăşurat în 19 standuri tehnice şi standuri de informaţii.

Participanţii din Austria au deţinut, de asemenea, 19 standuri tehnice, cu aliaje, maşini de materiale plastice, aparate de reglat, precum şi 10 standuri de bunuri de larg consum.

Producătorii din Belgia au oferit mostre în 11 standuri tehnice şi 11 standuri de bunuri de larg consum.

Societatea de expoziţii din Finlanda, Suomen Messut, a organizat o expoziţie colectivă.

Franţa a expus mostre de produse pe o suprafaţă de 5 500 m², în 19 standuri tehnice şi 11 standuri de bunuri de larg consum.

R. D. Germană a fost prezentă în toate cele 50 de domenii pentru tehnică şi bunuri de consum din 4 300 de întreprinderi de producţie pe o suprafaţă de 240 000 m².

În fruntea ofertei tehnice au fost situate liniile de sisteme şi sisteme complete care oferă rezolvări tehnice şi tehnologice. Cu interes deosebit a fost primită participarea Japoniei care a expus instalaţii chimice, maşini-unelte, aparate şi instrumente electronice şi de precizie.

În centrul atenţiei a fost al 5-lea congres ştiinţific pe tema „Probleme de tehnica măsurărilor în automatizare şi, în special, în procesele discontinui", care a avut loc la 26 şi 27 februarie.

Între 4 şi 5 martie Camera pentru tehnică din R. D. Germană, a organizat colocviul cu tema „Stadiul actual şi perspectivele folosirii motoarelor liniare", precum şi simpozioanele cu temele „Problemele construirii de pompe şi etanşe în lumina raţionalizării proceselor determinate de structură" şi „Procese automate în industria textilă.

Al 39-lea CONGRES INTERNAȚIONAL DE CHIMIE INDUSTRIALĂ
București, 7—11 septembrie 1970

Consiliul Național al Cercetării Științifice, în colaborare cu Academia Republicii Socialiste România, departamentele economice și învățământul universitar, organizează la București, între 7 și 11 septembrie 1970 cel de-al 39-LEA CONGRES INTERNAȚIONAL DE CHIMIE INDUSTRIALĂ.

Având ca temă: „CHIMIA ȘI PROGRESUL ", Congresul va oferi prilejul unui larg schimb de opinii și de informații asupra posibilităților pe care această importantă ramură a științei și tehnologiei le deschide dezvoltării economiei țărilor în serviciul progresului și civilizației. Congresul internațional de chimie industrială va da posibilitatea unui însemnat număr de cercetători și ingineri de a prezenta rezultatele cercetărilor proprii și de a realiza un schimb util de experiență cu colegii lor din alte țări.

Organizarea în acest an al celui de-al 39-lea Congres internațional de chimie industrială în capitala României, asigură continuarea unei vechi tradiții a Societății de Chimie Industrială. El va permite oaspeților să cunoască succesele poporului român în opera de dezvoltare multilaterală a patriei sale și să admire frumusețile peisajului românesc.

The National Council of Scientific Research in co-operation with the Academy of the Socialist Republic of Romania, the economic departments and Universitary education organizes the 39-th INTERNATIONAL CONGRESS OF INDUSTRIAL CHEMISTRY from September 7 to 11 1970, in Bucharest.

Having as a theme "CHEMISTRY AND PROGRESS", the Congress will offer the opportunity of a wide exchange of information concerning the possibilities opened by this important branch of science and technology to the economic development of the countries to the benefit of science and civilization. The International Congress of Industrial Chemistry will give a great number of research workers and engineers the possibility of presenting the results of their own works and perform a useful exchange of experience with their colleagues from other countries.

The organization this year of the 39-th International Congress of Industrial Chemistry in the capital of Romania ensures the continuity of an old tradition of the Industrial Chemistry Society. It will allow the guests to know the successes obtained by the Romanian people in the multilateral development of its country and to admire the beauties of the Romanian landscape.

Le Conseil National de la Recherche Scientifique en collaboration avec l'Académie de la République Socialiste de Roumanie, les départements économiques et l'enseignement universitaire, organise le 39-ÈME CONGRÈS INTERNATIONAL DE CHIMIE INDUSTRIELLE du 7 au 11 septembre 1970, à Bucarest.

Ayant pour thème „LA CHIMIE ET LA PROGRÈS", le Congrès offrira l'occasion d'un large échange d'opinions et d'informations sur les possibilités ouvertes par cette importante branche de la science et de la technologie au développement de l'économie des pays, au service du progrès et de la civilisation. Le Congrès International de Chimie Industrielle donnera la possibilité à un important nombre de chercheurs et d'ingénieurs de présenter les résultats de leurs propres recherches et de réaliser un échange d'expérience utile avec leurs collègues d'autres pays.

L'organisation, cette année, du 39-ème Congrès International de Chimie Industrielle dans la capitale de la Roumanie, assure la continuité d'une vieille tradition de la Société de Chimie Industrielle. Elle permettra aux hôtes de connaître sur place les succès du peuple roumain dans l'œuvre de développement multiforme de sa patrie et d'admirer les beautés du paysage roumain.

Congresul va lucra pe următoarele secțiuni:

1. Organizarea cercetărilor și problema cadrelor.
2. Inginerie chimică.
3. Coroziune și măsuri de protecție contra coroziunii.
4. Combaterea poluării apei și atmosferei.
5. Chimie analitică.
6. Combustibili și lubrifianți.
7. Petrochimie-Carbochimie.
8. Procese catalitice și catalizatori.
9. Metalurgie (feroasă și neferoasă).
10. Industrii anorganice — Îngrășăminte chimice.
11. Industria silicaților (sticlă, ceramică, ciment, materiale refractare).
12. Materiale plastice și elastomeri.
13. Industrii chimice organice diverse.
14. Produse farmaceutice.
15. Compuși tensio-activi. Parfumerie și cosmetică.
16. Textile și tăbăcărie.
17. Celuloză și hîrtie.
18. Industrii alimentare.
19. Aplicații ale radioizotopilor.
20. Economie industrială.

The working sections of the Congress will be:

1. Research organization and staff problems.
2. Plastic materials and elastomers.
3. Petrochemistry—Carbochemistry.
4. Catalytic processes and catalysts.
5. Cellulose and Paper.
6. Corrosion and corrosion prevention.
7. Water and air pollution control.
8. Metallurgy (ferrous and non-ferrous).
9. Inorganic industries-chemical fertilizers.
10. Silicate industry (glass, ceramics, cement, refractory materials).
11. Fuels and lubricants.
12. Different organic chemical industries.
13. Pharmaceutical products.
14. Textiles and tanneries.
15. Food industry.
16. Analytical chemistry.
17. Applications of radioisotopes.
18. Surface active Agents, Perfumes and Cosmetology.
19. Chemical engineering.
20. Industrial economy.

Les travaux du Congrès se dérouleront dans les sections suivantes:

1. Organisation des recherches et problème des cadres.
2. Matières plastiques et élastomères.
3. Pétrochimie—Carbochimie.
4. Processus catalytiques et catalysateurs.
5. Cellulose et papier.
6. Corrosion et protection anticorrosive.
7. Lutte contre la pollution de l'eau et de l'atmosphère.
8. Métallurgie (ferreuse et non ferreuse).
9. Industries anorganiques — engrais chimiques.
10. Industries des silicates (verre, céramique, ciment, materiaux réfractaires).
11. Combustibles et lubrifiants.
12. Industries chimiques organiques diverses.
13. Produits pharmaceutiques.
14. Textiles et tannerie.
15. Industries alimentaires.
16. Chimie analytique.
17. Applications des radioisotopes.
18. Tensio-actifs, Parfumerie et Cosmétologie.
19. Engineering chimique.
20. Economie industrielle.

Sperăm că Congresul va suscita interesul a numeroși specialiști, care prin participarea lor, își vor aduce contribuția la reușita acestor manifestări.

În cadrul Congresului se vor organiza: ședințe plenare în care se vor expune conferințe pe teme generale și ședințe de lucru pe secții.

Vor fi organizate, de asemenea, excursii științifice și turistice, un program pentru doamne, reuniuni neoficiale, banchet.

Orice corespondență va fi adresată Secretariatului celui de-al 39-lea Congres Internațional de Chimie Industrială, București, ROMÂNIA, Str. Roma nr. 32—34.

COMITETUL DE ORGANIZARE

We hope that the Congress will arise the interest of many specialists whose participation will be a contribution to the success of this scientific event.

The Congress will comprise plenary meetings during which lectures on general themes will be given and working meetings by sections. Scientific and touristic excursions, a programme for ladies, informal meeting and a banquet will also be organized.

Please address any correspondence to the Secretariat of the 39-th International Congress of Industrial Chemistry, Bucharest, ROMANIA, Str. Roma nr. 32—34.

THE ORGANIZING COMMITEE

Nous espérons bien que le Congrès suscitera l'intérêt de nombreux spécialistes qui, par leur participation, apporteront leur contribution à la réussite de ces manifestations.

Dans le cadre du Congrès seront organisées des séances plénières au cours desquelles seront programmées des conférences consacrées à des thèmes généraux et des séances de travail par sections. Seront, également, organisées des excursions scientifiques et touristiques, un programme pour les dames, des réunions non-officielles, un banquet.

Prière d'adresser toute correspondance au Secrétariat du 39-ème Congrès International de Chimie Industrielle, Bucarest-Roumanie, Str. Roma nr. 32—34.

LE COMITÉ D'ORGANIZATION

M. Klang şi P. Georgescu

MATERII PRIME PENTRU FABRICAREA ACIZILOR GRAŞI SINTETICI

Gama largă de acizi graşi (cu C_1—C_{30}) care pot fi obţinuţi prin sinteză este cu mult mai mare în comparaţie cu sortimentele ce se găsesc în natură. Din această cauză fabricarea acizilor graşi sintetici continuă să fie de actualitate.

Calea de obţinere a acizilor graşi — respectiv a grăsimilor — prin sinteză organică, diferă de biosinteza grăsimilor naturale atît sub aspectul reacţiilor care au loc, cît şi al materiilor prime care stau la baza acestora.

Într-adevăr, pentru sinteza grăsimilor în natură se porneşte de la hidraţii de carbon. La plante, rezultatul asimilaţiei bioxidului de carbon este amidonul, care serveşte pentru sinteza unor substanţe chimice, inclusiv grăsimile.

De asemenea, organismul animalelor sintetizează acizi graşi (grăsimile) tot din hidraţii de carbon. Această concluzie este rezultatul unor experimentări de nutriţie a unor animale, cu alimente bogate în hidraţi de carbon şi, practic, lipsite de grăsimi.

Formarea glicerinei, care intră în componenţa grăsimilor, este uşor de înţeles, dacă se ţine seama de asemănarea structurală cu materia primă.

Pe baza faptului că grăsimile naturale conţin acizi cu număr par de atomi de carbon s-a ajuns la concluzia că trebuie să existe un intermediar cu doi atomi de carbon. Această ipoteză a fost confirmată experimental dovedindu-se că intermediarul este acidul acetic. În acest scop s-au folosit ca elemente trasoare atomi de carbon marcaţi. Tratînd cu soluţii de acetat de sodiu, în care carbonul metilic era izotopul ^{14}C in vitro — felii de ficat, rinichi, inimă, splină etc. — s-au obţinut acizi graşi superiori cu ^{14}C.

O confirmare în plus a ipotezei emise este şi faptul că acidul acetic este un produs normal de degradare oxidativă a hidraţilor de carbon în organismul animal.

Spre deosebire de biosinteza grăsimilor naturale care au loc — în linii mari — după schema arătată, sinteza organică oferă alte căi, care permit obţinerea unor sortimente variate de acizi, cît şi a celor cu un număr impar de atomi de carbon.

La studiul acestei probleme cercetătorul trebuie să aibă în vedere următoarele:

— găsirea unor materii prime accesibile din punct de vedere cantitativ, cît şi al rentabilităţii;

— produsele de sinteză să fie cel puţin la nivelul calitativ a celor naturale;

— tehnologia să fie cît mai simplă etc.

Dintre metodele preconizate sau folosite pentru sinteza acizilor graşi se menţionează:

a. Oxidarea catalitică directă a ciclohexanului, ciclohexanonei, dimetilciclohexanului, monometilciclohexanului etc. în prezenţa a 0,1 % catalizator, ca: săruri de mangan, crom, zinc etc. În modul acesta se obţin omologi ai acizilor inferiori pînă la acid butiric.

b. Oxidarea intermediarilor Ziegler, utilizaţi în sinteza alcoolilor graşi. Se porneşte de la trialchilaluminiu primul intermediar polimerizat din această sinteză.

Reacţia decurge după schema următoare:

$$\mathrm{Al}\begin{cases}\nearrow (CH_2)_nCH_3 \\ \rightarrow (CH_2)_mCH_3 \\ \searrow (CH_2)_pCH_3\end{cases} \xrightarrow[3/20]{[0]} \begin{matrix}HOOC(CH_2)_{n-1}CH_3 \\ HOOC(CH_2)_{m-1}CH_3 \\ H{-}OOC(CH_2)_{p-1}CH_3\end{matrix}$$

$$\mathrm{Al}\begin{cases}\nearrow O(CH_2)_nCH_3 \\ \rightarrow O(CH_2)_mCH_3 \\ \searrow O(CH_2)_pCH_3\end{cases} \rightarrow \begin{matrix}HOOC(CH_2)_{n-1}CH_3 \\ HOOC(CH_2)_{m-1}CH_3 \\ HOOC(CH_2)_{p-1}CH_3\end{matrix}$$

c. Tratarea olefinelor cu oxid de carbon şi apă la 200 at şi 280°C, în prezenţă de catalizatori adecvaţi (de exemplu, săruri de nichel ale acizilor sintetizaţi). S-au obţinut acizi superiori liniari. Astfel, din olefine de cracare C_{15}—C_{18}, cu dublă legătură terminală, rezultă amestecul de acizi corespunzători.

d. Obţinerea acizilor graşi superiori — concomitent cu alcooli graşi — prin ozonizarea olefinelor, urmată de scindarea produsului cu abur supraîncălzit. Amestecul ce rezultă după scindare este constituit, în principal, din hidrocarburi, aldehide şi acizi.

Prin hidrogenare în prezenţă de nichel Raney la 1—2 at şi la temperatura obişnuită, aldehidele se reduc la alcooli.

e. Oxidarea alcoolilor în prezenţa hidroxidului de sodiu. Condiţiile de lucru sînt destul de severe, dar se asigură un înalt grad de selectivitate şi de conversie.

Metodele de sinteză a acizilor graşi menţionate nu au căpătat încă o largă dezvoltare industrială, unele din ele fiind încă în fază experimentală.

f. În prezent, fabricarea acizilor graşi sintetici prin oxidarea parafinelor reprezintă metoda industrială cea mai răspîndită. În vederea obţinerii unui produs corespunzător din punct de vedere calitativ, este necesară o bună selecţie a materiei prime, avîndu-se în vedere şi aspectul economic.

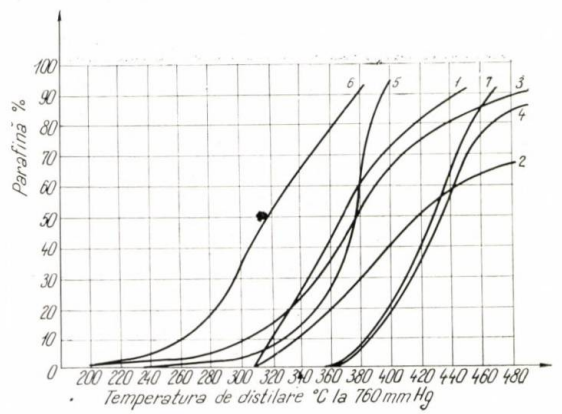


Fig. 1. Curbele de distilare pentru diferitele sortimente de parafină:

1 — gaciul Fischer-Tropsch obținut la presiune obișnuită; *2* — gaciul Fischer-Tropsch obținut la presiune medie; *3* — parafina TTH; *4* — parafina de Groznîi; *5* — parafina Merck p.t. 51—53°C; *6* — parafina obținută din motorină prin aductare cu uree; *7* — parafina Cîmpina p.t. 53°C.

Fracțiunea cea mai solicitată de acizi grași sintetici este fracțiunea C_{12}—C_{18}, în special, pentru reducerea la alcooli, materia primă cea mai adecvată pentru fabricarea detergenților de calitate superioară, biodegradabili.

În vederea obținerii unor acizi cu constituție cît mai apropiată de a celor naturali, catena hidrocarbonată trebuie să fie cît mai dreaptă. Totuși, în cazul în care formarea cu catene ramificate nu poate fi complet evitată, este necesar ca gradul de ramificare să fie cît mai redus.

Cea mai adecvată materie primă pentru a fi supusă la oxidare o constituie parafinele liniare, pure, neamestecate cu componenți ciclici sau ramificați. În vederea obținerii unor randamente cît mai mari în fracțiunea C_{12}—C_{18}, parafina trebuie să aibă o moleculă cu circa 25 atomi de carbon. Deoarece, însă, materia primă existentă pentru chimizare nu are o compoziție unitară, se utilizează, în general, parafine cu interval de fierbere la 320—450°C, corespunzătoare unei catene hidrocarbonate de C_{18}—C_{32}.

Dacă mărimea moleculei parafinelor este sub limita inferioară indicată, rezultă acizi cu catenă scurtă, iar cînd se folosesc parafine cu catenă mai lungă rezultă acizi superiori, mai greu valorificabili.

Materiile prime cele mai adecvate pentru fabricarea acizilor grași sintetici sînt:

— Parafina TTH obținută prin hidrogenare la temperatură joasă a produselor rezultate la semicocsificarea cărbunelui brun urmată de extragerea cu solvenți (propan) a componentului uleios. Parafina TTH este practic lipsită de sulf și are un conținut de 10—15% izoparafine. Intervalul de distilare 360—470°C indică un conținut ridicat în molecule cu catenă lungă. Parafinele cu p.t. peste 450°C sînt îndepărtate prin distilare.

Gaciul Fischer-Tropsch obținut prin sinteză la presiunea obișnuită este constituit din hidrocarburi parafinice cu limite de fierbere 320—450°C și cu p.t. 39—40°C. Acesta conține proporțional mai multe hidrocarburi cu catenă scurtă, iar conținutul în izoparafine este de 15 și 40%.

Parafinele obținute prin sinteza Fischer-Tropsch la presiune medie cu p.f. sub 450°C se pretează, de asemenea, pentru oxidare, în cazul în care se pot separa. Această fracțiune distilată are p.t. 44°C. Este lipsită de sulf, olefine și compuși ciclici.

Conținutul în izoparafine este mai mic, iar masa moleculară medie mai mare decît la gaciul Fischer-Tropsch obținut la presiune obișnuită.

Parafinele de natură petrolieră sînt folosite pe scară mare ca materie primă pentru fabricarea acizilor grași sintetici, în țările unde există petrol brut parafinos. Pentru a fi utilizate în acest scop cu bune rezultate, ele trebuie să fie selecționate din diferite surse, avînd în vedere proveniența lor. De asemenea, în vederea obținerii unor acizi corespunzători calitativ și cu randamente bune este necesar ca parafina să fie în prealabil bine rafinată.

În figura 1 sînt reprezentate curbele de distilare pentru diferitele sortimente de parafină.

După cum reiese din această figură există o strînsă corelare între lungimea catenei parafinelor și repartiția fracțiunilor de acizi din totalul de distilat, parafinele cu catenă mai scurtă favorizînd obținerea fracțiunilor mai valoroase (catene scurte).

În timp ce fracțiunea C_5—C_{18}, de parafine solide (p.t. 52—54°C) reprezintă 35—40%, fracțiunea de parafine semisolide reprezintă pînă la circa 55%. Alte avantaje de utilizare a acestei materii prime sînt:

— înlocuirea unor cantități importante de parafine solide solicitate pe piața externă;

— îmbunătățirea calității motorinelor (prin deparafinare), respectiv coborîrea punctului lor de congelare.

Desigur că obținerea parafinelor semisolide prin deparafinarea motorinelor este o problemă de viitor.

În prezent însă, utilizînd în continuare ca materie primă parafina solidă, aceasta trebuie selecționată astfel încît să permită efectuarea unei tehnologii constante, cu menținerea în limite strînse a principalilor parametri.

În acest scop, au fost inițiate unele studii privind influența calității parafinei asupra conversiei în acizi grași. Astfel s-au folosit diferite calități de parafină livrată în mod curent de rafinăriile furnizoare și folosită pentru producția industrială de acizi grași sintetici. În tabela 1 sînt expuse caracteristicile acestor parafine, precum și a produselor oxidate obținute.

Din tabela 1 se observă că o dată cu creșterea punctului de topire a parafinelor crește și procentul de produși secundari de oxidare, care, în final, duc la randamente scăzute în acizi distilați. Aceasta se datorește în primul rînd creșterii conținutului de parafine ramificate. Impreciziunea metodelor de determinare a izoparafinelor fac practic imposibilă obținerea unor valori concludente. Se poate afirma, însă, cu certitudine că parafinele cu punct de topire ridicat au un grad înalt de ramificare (în cazul unor parafine cu p.t. 58—60°C au fost identificate aproximativ 35—40% izoparafine).

Deoarece constantele fizico-chimice ale parafinelor prevăzute în standardul în vigoare nu le caracterizează ca materie primă pentru chimizare, studiile

Tabela 1

Nr. crt.	p.t., °C	Ulei, %	Indice aciditate parox, mg KOH	Indice saponificare parox, mg KOH	Indice esterificare, mg KOH	Indice iod, g I%	Indice OH, mg KOH	Indice carbonil, mg KOH
1	51	1,98	64	93	29	1,94	3,1	3,7
2	52,2	2,05	66,5	96	29,5	2	3,2	7,1
3	52,6	2,46	63,9	93,1	29,2	2,2	3,8	8
4	54	0,95	63,6	95,1	31,5	1,2	4,9	8,53
5	57	1	65,5	102,9	37,4	1,6	11,3	9

Tabela 2

Nr. crt.	p.t., °C	Densitate			Viscozitate, cSt			Indice de refracție
		70°C	75°C	98,7°C	70°C	75°C	98,7°C	
1 R	52,2	0,7811	0,7793	0,7780	5,77	5,48	3,68	1,4310
2 R	52,8	0,7842	0,7786	0,7778	5,92	5,34	3,49	1,4300
3 R	53,8	0,7801	0,7779	0,7897	6,22	5,45	3,40	1,4300
1 B	52,6	0,7797	0,7796	0,7795	6,05	5,38	3,49	1,4292
2 B	54,2	0,7800	0,7795	0,7778	6,08	5,36	3,57	1,4296
3 B	52,8	0,7801	0,7804	0,7734	6,27	5,26	3,52	1,4292
4 B	51	0,7812	0,7799	0,7765	5,60	5,23	3,41	1,4298
M	34,5	0,8126	0,8114	0,8084	6,33	5,98	3,30	1,4471

Punctul de topire (congelare) a fost determinat cu aparatul Schukof; densitatea cu ajutorul picnometrului; viscozitatea cu viscozimetrul Höppler; indicele de refracție cu refractometrul Zeiss.

noastre s-au îndreptat în continuare la căutarea unor elemente specifice, care, ulterior, să constituie criteriul de selecționare pentru acest scop.

Trebuie menționat de la început faptul că în timp ce hidrocarburile parafinice cu catenă scurtă prezintă variații apreciabile ale constantelor fizice, cele cu catenă mai lungă — peste C_{20} — prezintă variații foarte mici.

Cercetările au fost efectuate pe probe de parafine special selecționate și anume: 3 probe de parafină rafinată (R); 4 probe de parafină brută (B); 1 probă de parafină moale (M). S-au efectuat următoarele determinări: punct de topire; densitate; viscozitate; indice de refracție; analiza N D M (refracție, densitate, masă moleculară) pentru stabilirea structurii moleculare; conținutul în parafine ramificate; fracționarea prin distilare.

În tabela 2 sînt expuse constantele fizice ale tipurilor de parafină menționate.

Pentru determinarea analitică a conținutului în izoparafine s-au folosit: capacitatea de aducție cu uree a parafinelor normale; sitele moleculare, care separă alcanii liniari de cei ramificați; reacțiile dintre parafinele ramificate și pentaclorură de antimoniu. Niciuna din aceste metode, însă, nu prezintă precizie analitică, datele obținute fiind numai orientative.

Pe baza diferențelor dintre constantele fizice experimentale ale parafinelor, cicloparafinelor și aromatelor dintr-un amestec și a unor date empirice, s-a elaborat metoda N D M (viscozitate, densitate, masă moleculară), care permite să se obțină orientativ date asupra structurii moleculare a unui amestec de parafine.

Astfel s-a ajuns la cunoașterea unor date structurale, ca, de exemplu: carbon aromatic % (CA); carbon aromatic + carbon naftenic % (CR); carbon parafinic % (CP); de unde rezultă conținutul în carbon naftenic (CN = CR — CA).

Cu ajutorul acestor date și a unei alte serii de relații legate de masa moleculară, se poate determina: numărul mediu de cicluri aromatice în moleculă = = RA; numărul mediu de cicluri naftenice + cicluri aromatice în moleculă = RT; numărul de cicluri naftenice în moleculă = RN, rezultînd din RT—RA.

În acest caz determinările tuturor constantelor fizice s-au făcut la aceeași temperatură stabilită (în mod arbitrar la 70°C).

La determinarea masei moleculare s-a folosit nomograma Hirschler prin corelația care există între masa moleculară și viscozitate. Această nomogramă raportează curbele de masă moleculară la viscozitățile cinematice determinate la 100°F (37,7°C) și 210°F (98,7°C). Avînd în vedere că viscozitatea la 37,7°C nu poate fi determinată în cazul parafinelor solide cercetate în acest caz, s-au elaborat diagrame auxiliare care prevăd extrapolarea acestor valori din valorile corespunzătoare altor 3 temperaturi, dintre care una precizată (98,7°C) și alte două la alegere. S-au ales temperaturile de 70 și 75°C temperaturi la care s-au măsurat viscozitățile, obținîndu-se rezultatele din tabela 3.

Tabela 3

Nr. crt.	Viscozitate cSt		
	70°C	75°C	98,7°C
1 R	5,77	5,48	3,68
2 R	5,92	5,34	3,49
3 R	6,22	5,45	3,40
1 B	6,05	5,38	3,40
2 B	6,08	5,36	3,57
3 B	6,27	5,26	3,52
4 B	5,60	5,23	3,41
M	6,33	5,98	3,30

Tabela 4 cuprinde valorile densităţilor la cele 3 temperaturi.

Tabela 4

Nr. crt.	Temperatura, °C		
	70°C	75°C	98,7°C
1 R	0,7811	0,7793	0,7780
2 R	0,7812	0,7786	0,7778
3 R	0,7801	0,7779	0,7897
1 B	0,7797	0,7796	0,7795
2 B	0,7800	0,7795	0,7778
3 B	0,7801	0,7804	0,7734
4 B	0,7812	0,7799	0,7765
M	0,8126	0,8114	0,8084

Pe diagramele afectate nomogramei Hirschler se extrapolează din valorile celor 3 viscozităţi, valoarea corespunzătoare temperaturii de 100°F (37, 7°C).

Pe diagramele afectate nomogramei Hirschler se extrapolează din valorile celor 3 viscozităţi, valoarea corespunzătoare temperaturii de 100°F (37,7°C).

Cu ajutorul viscozităţii la 100°F se calculează din tabele speciale valorile parametrului H 100 din relaţia:

$H\ 100 = 870 \log (Vk\ 100°F + 0{,}8) + 134$ în care Vk = viscozitatea dinamică.

Nomograma Hirschler este trasată în sistemul de reprezentare grafică H 100 masă moleculară pentru curbe de viscozitate egală la 210°F. La intersecţia celor două reprezentări pentru valorile respective se cade direct pe masa moleculară a fiecăreia din probele analizate. În modul acesta se determină cei trei factori necesari analizei N D M (tabela 5), indice de refracţie; densitate; masă moleculară, la 70°C. În calcul intervin o serie de ecuaţii cu două necunoscute, în care $x = y$ care stabilesc relaţia care există între densitate şi refracţie şi între aceste două valori şi masa moleculară.

Tabela 5

Nr. crt.	Indice refracţie, N	Densitate, D	Masa moleculară, M
1 R	1,4310	0,7811	420
2 R	1,4300	0,7812	400
3 R	1,4300	0,7801	350
1 B	1,4292	0,7797	370
2 B	1,4296	0,7791	400
3 B	1,4292	0,7801	370
4 B	1,4298	0,7812	390
M	1,4471	0,8128	320

Cu ajutorul acestor date se ajunge la stabilirea măsurilor structurale, cercetate.

După cum se poate vedea din tabelele prezentate, pentru parafinele solide care constituie materia primă pentru fabricarea acizilor graşi sintetici, valorile constantelor fizice cît şi caracteristicile structurale nu prezintă o diferenţiere apreciabilă care să constituie un criteriu net pentru selecţionarea calităţii cea mai adecvată pentru această sinteză. În ceea ce priveşte parafinele semisolide se poate observa că prezintă alte caracteristici în comparaţie cu parafinele solide.

Tabela 6

Nr. crt.	CA	CR	CP	CN	RA	RT	RN
1 R	0	7,88	92,12	7,88	0	0,45	0,45
2 R	0	11,30	88,70	11,30	0	0,57	0,57
3 R	0	13,80	86,18	13,80	0	0,63	0,63
1 B	0	12,90	87,04	12,90	0	0,62	0,62
2 B	0	8,70	91,28	8,70	0	0,45	0,45
3 B	0	13,30	86,60	13,30	0	0,63	0,63
4 B	0	12,00	87,90	12,00	0	0,61	0,61
M	0	36,50	63,46	36,50	0	1,49	1,49

De altfel, aşa cum s-a mai arătat, condiţiile de oxidare ca şi repartiţia fracţiunilor de acizi distilaţi sînt diferite. Atenţia noastră trebuie concentrată asupra posibilităţilor de a alege, dintre parafinele solide, pe aceea care corespunde în cea mai mare măsură scopului pentru care sînt solicitate.

Ţinînd seama de cele arătate, s-au reluat cercetările amintite pornind însă în faza finală, respectiv apreciind calitatea materiei prime în funcţie de rezultatele obţinute în ceea ce priveşte calitatea produselor finite. Din studiile de pînă acum, într-o instalaţie micropilot, a rezultat că parafinele cu p.t. 50—52°C, cu un conţinut în ulei sub 2% şi proporţie cît mai redusă de izoparafine, sînt cele mai bine convertibile în acizi graşi, atît sub aspect economic, cît şi tehnologic.

Concluzii

Studiul structurii moleculare a parafinelor solide a arătat diferenţieri mici între ele, însă apreciabile în comparaţie cu cele cu punct de topire scăzut. Acesta este motivul pentru care aprecierea calitativă a acestei materii prime se poate face greu după acest criteriu.

Sinteza acizilor graşi în laborator, din diferite tipuri de parafine, cu constante fizice variabile, dau indicaţii mai precise asupra calităţilor pe care trebuie să le îndeplinească această materie primă.

Parafinele semisolide obţinute prin deparafinarea motorinelor constituie o materie primă foarte valoroasă pentru fabricarea acizilor graşi sintetici.

Bibliografie

1. Norman, O. V., Sontag, N. I. Dezvoltarea în domeniul acizilor graşi. În: J. Am. Oil Chem., nr. 1, 1969, p. 4 A.
2. Moffett, I. G. şi Detcetis, W. Alcooli şi acizi sintetici. În: J. Am. Oil Chem., nr. 4, 1969, p. 194.
3. Mătase, C. şi Klang, M. Principalele căi de obţinerea acizilor graşi sintetici. Oleagineux nr. 6, 1965, p. 387.
4. * * * Ulmanns Encyclopedie. Acizi graşi sintetici. 7, 1956, p. 352. Ed. Urban et. Comp. München, Berlin.
5. Westeur van, A. H. Aspecte ale constituţiei uleiurilor minerale. Amsterdam 1951.
6. Klang, M. şi Duinea, N. Contribuţii la studiul oxidării parafinelor lichide Nota I. În: Rev. Chimie nr. 10, 1963, p. 574.
7. Klang, M. şi Duinea, N. Contribuţii la studiul oxidării parafinelor lichide. Nota II. În: Rev. Chimie, nr. 1, 1966, p. 3.
8. Bertschi, H. şi Wagner, G. Obţinerea acizilor şi alcoolilor graşi prin scindare cu ozon a olefinelor. În: Chem. Technik, nr. 12, 1958, p. 690.
9. Moskin, P. A. şi Velizarieva, N. I. Obţinerea acizilor graşi prin oxidarea parafinei. În: Him. i. tehn. topliv. i masel, nr. 8, 1957, p. 20—30.
10. Neniţescu, C. D. Tratat de chimie organică. Ed. tehnică, Bucureşti I, 1958.
11. Sidirov, A. V. Mecanismul oxidării hidrocarburilor în fază lichidă. În: Him. prom. nr. 7, 1962, p. 490.

N. Răşanu

DERIVAŢI DIN CLASA TIOXANTONEI.

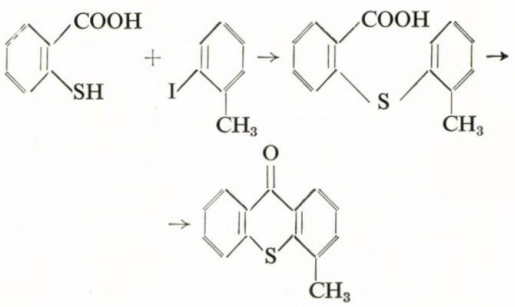
Sinteze pe bază de 4-metiltioxantonă

În lucrări anterioare s-a arătat că unii derivaţi de la 2-brommetiltioxantonă [1] şi 2-brommetiltioxanton-5,5-dioxid [2] prezintă acţiune antimicrobiană.

În această lucrare se sintetizează 4-metiltioxantona de la care se obţine noi derivaţi din această clasă de substanţe cu posibilă acţiune antimicrobiană.

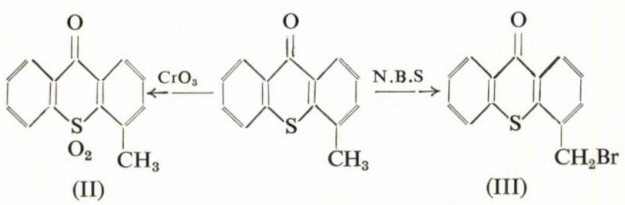
În literatura de specialitate [3] se întîlnesc derivaţi de la 4-metiltioxantonă, însă nu se dau indicaţii asupra 4-metiltioxantonei, din care au fost preparaţi derivaţii respectivi.

4-Metiltioxantona (I) s-a preparat prin ciclizarea 2-carboxi-2′-metil-difeniltioeterului obţinut la rîndul său printr-o condensare Ullmann din acid tiosalicilic şi *o*-iodtoluen.



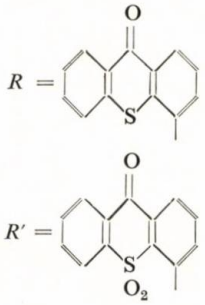
(I)

Prin oxidarea 4-metiltioxantonei cu CrO_3 în acid acetic s-a obţinut, cu un randament de 65,8%, 4-metiltioxanton-5,5-dioxidul (II). De la (I) cu N-bromsuccinimidă (N.B.S.) s-a obţinut 4-brommetiltioxantona (III), cu randament de 75%.

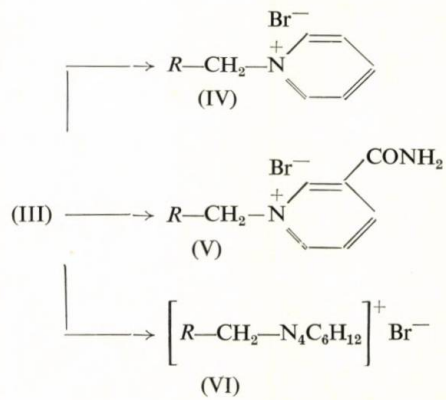


(II) (III)

în care:

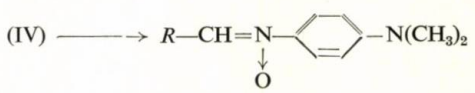


Prin tratarea 4-brommetiltioxantonei cu piridină, amida acidului nicotinic şi hexametilentetramina se obţin sărurile cuaternare de amoniu corespunzătoare (IV—VI).



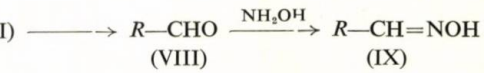
(IV) (V) (VI)

Prin tratarea sării de piridiniu cu *p*-nitrozodimetilanilină se obţine α-(4-tioxantonil)-N-*p*-dimetilaminofenilnitrona (VII):



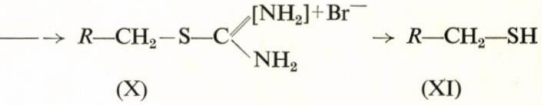
(VII)

De la (VI), prin hidroliză în condiţiile reacţiei Sommelet, se obţine 4-formiltioxantona (VIII), care a fost caracterizată prin oxima (IX):



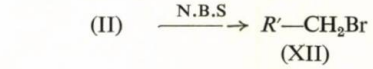
(VIII) (IX)

De la (III) cu tiouree s-a obţinut sarea de izotiouroniu (X), care prin hidroliză a dus la 4-mercaptometiltioxantonă (XI):



(X) (XI)

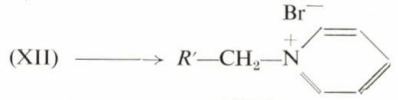
Prin acţiunea N-bromsuccinimidei asupra 4-metiltioxanton-5,5-dioxidului s-a obţinut 4-brommetiltioxanton-5,5-dioxidul (XII):



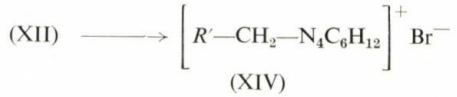
(XII)

Tratarea 4-brommetiltioxanton-5,5-dioxidului cu piridină şi hexametilentetramină a dus la formarea

sărurilor cuaternare de amoniu corespunzătoare (XIII—XIV):

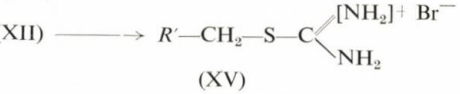


(XIII)



(XIV)

De la (XII) cu tiouree s-a obținut sarea de izotiouroniu (XV):



(XV)

Partea experimentală

Prepararea 2-carboxi-2'-metil-difeniltioeterului

Un amestec format din 20 g acid tiosalicilic, 28 g *o*-iodtoluen, 17 g K_2CO_3 și 0,2 g cupru pulbere în 500 ml dimetilformamidă se refluxează 6 ore. După răcire, amestecul de reacție este turnat în apă și apoi se filtrează. Filtratul este acidulat cu HCl concentrat, iar precipitatul format se filtrează, se spală pe filtru cu apă și se usucă la temperatura camerei. Se obțin 30 g (randament, 94,9%) produs brut, care, după recristalizare din alcool metilic, prezintă p.t. 170—172°C.

Analiza pentru	$C_{14}H_{12}O_2S$	(M = 244,31)
	S, %	
Calculat	13,12	
Găsit	12,49	

Prepararea 4-metiltioxantonei (I)

Peste 26 g 2-carboxi-2'-metildifeniltioeter se adaugă 130 ml H_2SO_4 concentrat și amestecul se fierbe pe baie de apă o oră. După răcire, amestecul de reacție se toarnă peste apă și gheață. Precipitatul format se filtrează, se spală pe filtru cu apă, apoi cu K_2CO_3 10% și din nou cu apă. Se obțin 22,5 g (randament 93%) produs brut, care, după recristalizare din etanol, prezintă p.t. 145—146°C.

Cu H_2SO_4 concentrat dă colorație galbenă, cu fluorescență verde.

Analiza pentru	$C_{14}H_{10}OS$	(M = 226,30)
	S, %	
Calculat	14,16	
Găsit	13,64	
I.R.$_{(KBr)}$	720, 745, 1 590, 1 645 cm^{-1}	

Sinteza 4-metiltioxanton-5,5-dioxidului (II)

7 g 4-metiltioxantonă în 50 ml acid acetic glacial se încălzesc pe sită, iar prin refrigerent se adaugă în porțiuni, timp de 15 min, 7 g CrO_3 dizolvat în 15 ml apă și se continuă încălzirea încă 15 min. După răcire se adaugă apă și se filtrează precipitatul format. Precipitatul se spală pe filtru cu apă, apoi cu o soluție diluată de hidroxid de amoniu și din nou cu apă. Se recristalizează din acid acetic.

P.t. 182—183°C randament 65,8%.

Analiza pentru	$C_{14}H_{10}O_3S$	(M = 258,30)
	S, %	
Calculat	12,41	
Găsit	13,01	
I.R.$_{(KBr)}$	550, 720, 760, 1 140, 1 165, 1 250, 1 315, 1 590, 1 680 cm^{-1}	

Sinteza 4-brommetiltioxantonei (III)

Un amestec format din 6 g 4-metiltioxantonă, 5 g N-bromsuccinimidă, 0,1 g peroxid de benzoil în 100 ml CCl_4 anhidră se refluxează slab pe sită 3 ore. După răcire se filtrează precipitatul obținut. Deoarece solubilitatea 4-brommetiltioxantonei la rece este mică, precipitatul este extras continuu cu CCl_4. Din extras, la răcire se depun cristale aciculare de culoare galbenă, cu p.t. 149—150°C. Se obțin 6 g (randament 75%) produs brut, care după două recristalizări din CCl_4 prezintă p.t. 163—165°C. Cu H_2SO_4 concentrat se obține o colorație galbenă, cu fluorescență verde.

Analiza pentru	$C_{14}H_9OSBr$	(M = 305,20)
	S, %	
Calculat	10,50	
Găsit	9,80	

Sinteza bromurii de 4-(piridinometil) tioxantonă (IV)

1,2 g 4-brommetiltioxantonă se dizolvă în 5 ml piridină anhidră și se încălzește pe baia de apă o oră. La răcire cristalele se prind în masă. Se adaugă acetonă și se filtrează. Cristalele se spală pe filtru cu acetonă și se usucă la temperatura camerei. Se obțin 1,1 g (randament 73%) produs cu p.t. 270—272°C.

Cu H_2SO_4 concentrat se obține o colorație galbenă, cu fluorescență verde.

Analiza pentru	$C_{19}H_{14}OSNBr$	(M = 384,30)
	S, %	Br, %
Calculat	8,34	20,79
Găsit	9,01	20,49

Sinteza bromurii de 4-tioxantometil-(3'-carboxamido) piridiniu (V)

În 100 ml acetonă anhidră se încălzesc pe baia de apă timp de o oră 3 g 4-brommetiltioxantonă împreună cu 1 g amidă a acidului nicotinic. Precipitatul format se filtrează, se spală pe filtru cu acetonă, apoi cu cloroform. Se obțin 1,5 g (randament 35,7%) pulbere microcristalină cu p.t. 261—262°C.

Cu H_2SO_4 concentrat se obține o colorație galbenă, cu fluorescență verde.

Analiza pentru	$C_{20}H_{15}O_2SN_2Br$	(M = 427,33)
	S, %	Br, %
Calculat	7,50	18,69
Găsit	7,46	17,74
I.R.$_{(KBr)}$	1 600, 1 650, 1 700 cm^{-1}	

Sinteza bromurii de 4-tioxantonometilhexametilentetraminiu (VI)

6 g produs (III) împreună cu 3 g hexametilentetraamină se lasă să reacționeze timp de 6 ore, în 120 ml cloroform anhidru. Se filtrează cristalele formate, se spală pe filtru cu cloroform și se usucă la temperatura camerei. Se obțin 5 g (randament 57%) pulbere microcristalină cu p.t. 190—193°C (cu desc.).

Cu H_2SO_4 concentrat dă colorație galbenă, cu fluorescență verde.

Analiza pentru	$C_{20}H_{21}OSN_4Br$	(M = 445,40)
	S, %	Br, %
Calculat	7,19	17,93
Găsit	7,68	18,45

Sinteza α-(4-tioxantonil)-N-p-dimetilaminofenil-nitronei (VII)

2 g bromură de 4-tioxantonometilpiridiniu şi 1,3 g *p*-nitrozodimetilanilină se dizolvă la cald în 200 ml alcool etilic. Se adaugă 1 g KOH dizolvat în 20 ml apă şi se lasă în repaus 15 ore. Precipitatul depus se filtrează, se spală pe filtru cu etanol şi se usucă la temperatura camerei. Se obţine 1 g (randament 55%) produs care, după recristalizare din etanol, prezintă p.t. 220—221°C (cu desc.)

Cu H_2SO_4 concentrat dă coloraţie galbenă.

Analiza pentru	$C_{22}H_{18}O_2SN_2$	(M = 374,46)
	S, %	
Calculat	8,56	
Găsit	8,26	

Sinteza 4-formiltioxantonei (VIII)

4,2 g produs (VI) se refluxează timp de 3 ore în 60 ml acid acetic 50%. După răcire se adaugă apă şi se filtrează precipitatul format. Se obţine 0,8 g produs (randament 36%) cu p.t. 196—197°C (etanol-apă).

Cu H_2SO_4 concentrat dă coloraţie galbenă, cu fluorescenţă verde.

Analiza pentru	$C_{14}H_8O_2S$	(M = 240,29)
	S, %	
Calculat	13,34	
Găsit	13,77	

I.R.$_{(KBr)}$ 720, 750, 1 600, 1 650, 1 690 cm^{-1}.

Sinteza oximei 4-formiltioxantonei (IX)

0,8 g 4-formiltioxantonă, 0,8 g clorhidrat de hidroxilamină se refluxează slab 2 ore în 5 ml piridină anhidră şi 15 ml etanol absolut. După răcire, în amestecul de reacţie se adaugă apă. Precipitatul depus după recristalizare din etanol-apă prezintă p.t. 208—210°C, randament 70,5%.

Cu H_2SO_4 concentrat dă coloraţie galbenă, cu fluorescenţă verde.

Analiza pentru	$C_{14}H_9O_2SN$	(M = 255,30)
	S, %	
Calculat	12,55	
Găsit	12,05	

I.R.$_{(KBr)}$ 1 600, 1 645, 3 440 cm^{-1}.

Sinteza bromurii de S-(4-tioxantonometil) izotiouroniu (X)

3 g 4-brommetiltioxantonă împreună cu 1 g tiouree se refluxează pe baia de apă timp de o oră, în 100 ml acetonă anhidră. Precipitatul format după filtrare şi spălare pe filtru cu acetonă şi cloroform prezintă p.t. 250—251°C (cu desc.). Randament 73% (2,7 g).

Cu H_2SO_4 concentrat dă coloraţie galbenă, cu fluorescenţă verde.

Analiza pentru	$S_{15}H_{13}OS_2N_2Br$	(M = 381,33)
	S, %	Br, %
Calculat	16,81	20,96
Găsit	17,26	20,81

Sinteza 4-mercaptometiltioxantonei (XI)

2,3 g produs X se hidrolizează cu 2,3 g KOH în 60 ml etanol-apă 2/1. După reflux de două ore, soluţia fierbinte se filtrează, iar filtratul este acidulat cu HCl diluat. Precipitatul format se filtrează la trompă, se spală pe filtru cu apă şi se usucă la temperatura camerei. Se obţine 0,8 g (randament 53,5%) produs brut, cu p.t. 135—136°C. După recristalizare din etanol-apă substanţa prezintă p.t. 137—139°C.

Cu H_2SO_4 concentrat se obţine o coloraţie galbenă-cărămizie, cu fluorescenţă verde.

Analiza pentru	$C_{14}H_{10}OS_2$	(M = 258,46)
	S, %	
Calculat	24,81	
Găsit	24,44	

Sinteza 4-brommetiltioxanton-5,5-dioxidului (XII)

Un amestec format din 5 g 4-metiltioxanton-5,5-dioxid, 4 g N-bromsuccinimidă, 0,1 g peroxid de benzoil se refluxează timp de 6 ore în 100 ml CCl_4 anhidră. În apropierea balonului de reacţie se plasează două becuri a 150 W fiecare. După răcire precipitatul obţinut se filtrează. Peste CCl_4 de la filtrare se adaugă eter etilic anhidru. Precipitatul format se filtrează şi se usucă la temperatura camerei. Se obţin 2 g (30,7%) produs cu p.t. 169—173°C. Produsul se purifică prin cromatografie pe Al_2O_3 folosind drept eluent un amestec de benzen-dioxan 1/1. După purificare, p.t. = 176—179°C.

Analiza pentru	$C_{14}H_9O_3SBr$	(M = 337,09)
	S, %	
Calculat	9,50	
Găsit	10,00	

Sinteza bromurii de 4-(piridinometil) tioxanton-5,5-dioxid (XIII)

1,6 g produs (XII) se dizolvă în 5 ml piridină anhidră, iar soluţia obţinută se fierbe pe baia de apă 30 min. După răcire se adaugă acetonă şi se filtrează precipitatul depus. Precipitatul se spală pe filtru cu acetonă, apoi cu cloroform. Se obţine 0,9 g (randament 47%) pulbere microcristalină cu p.t. 275—277°C (cu desc.).

Analiza pentru	$C_{15}H_{14}O_3SNBr$	(M = 416,31)
	S, %	
Calculat	7,70	
Găsit	8,03	

Sinteza bromurii de 4-tioxantonometil-5,5-dioxid-hexametilentetraaminiu (XIV)

Se lasă să reacţioneze 15 ore 5 g produs (XII) cu 5 g hexametilentetramină în 100 ml cloroform anhidru. Cristalele formate se filtrează, se spală pe filtru cu cloroform, apoi cu acetonă anhidră. Se obţin 3 g (randament 42%) produs cu p.t. 186—189°C (cu desc.).

Analiza pentru	$C_{20}H_{21}O_3SN_4Br$	(M = 477,40)
	S, %	
Calculat	7,15	
Găsit	6,68	

Sinteza bromurii de S-(4-tioxantonometil-5,5-dioxid) izotiouroniu (XV)

Se refluxează pe baia de apă timp de 15 min 1,6 g produs (XII) cu 0,5 g tiouree în 50 ml acetonă anhidră. După răcire, precipitatul format se filtrează, se spală pe filtru cu acetonă şi cloroform şi se usucă la temperatura camerei. Se obţine 0,9 g (randament 47%) produs cu p.t. 262—263°C (cu desc.).

Analiza pentru	$C_{15}H_{13}O_3SN_2Br$	(M = 413,43)
	S, %	
Calculat	15,51	
Găsit	15,60	

Bibliografie

1. Vasiliu, G., Răşanu, N. şi Maior, O. În: Rev. Chim., **19**, nr. 10, 1968, p. 561.
2. Vasiliu, G. şi Răşanu, N. Analele Univ. Bucureşti. nr. 2, 1968, p. 21.
3. Bonvicino, G. E., Arlt, H. G., Pearson, K. M. şi Hardy, R. A. În: J. Org. Chem., **26**, 1961, p. 2 383.

EDITURA TEHNICĂ
LA 20 DE ANI DE ACTIVITATE

Înființată în anul 1950, perioadă de început a construcției socialismului în țara noastră, în cadrul vastului program de dezvoltare economică, politică și socială a țării, elaborat de partid și guvern, Editura tehnică împlinește în primăvara acestui an două decenii de activitate.

Abordînd o tematică bogată și variată, cartea tehnică și-a adus un aport deosebit la formarea de noi cadre tehnice și la ridicarea nivelului tehnic al cadrelor existente în producție, la generalizarea metodelor de muncă și introducerea tehnicii noi, la conducerea și organizarea științifică a producției și a muncii, contribuind astfel într-o măsură însemnată la realizările industriei noastre socialiste.

Producția de carte tehnică din acești ani oglindește pe deplin politica partidului și guvernului nostru în diferitele etape de dezvoltare a economiei noastre socialiste, de industrializare socialistă a țării.

Cartea tehnică îmbrățișează, în raport cu importanța lor, toate domeniile științei și tehnicii: metalurgie, construcții de mașini, electronică, electrotehnică, energetică, automatică, geologie-mine, chimie-industrie chimică, petrol; industrie alimentară și industrie ușoară; construcții-materiale de construcții, arhitectură, instalații; organizarea și conducerea producției; matematică-fizică.

Cărțile publicate de Editura tehnică prezintă un domeniu larg de adresabilitate: de la muncitori care se califică în diferite profesii (nivel elementar), tehnicieni și maiștri (nivel mediu) pînă la ingineri, studenți, doctoranzi etc. (nivel superior).

În cei 20 de ani de existență Editura tehnică a tipărit peste 4 800 de titluri într-un tiraj total de peste 25 000 000 de exemplare, încadrate în 30 de domenii și peste 200 tematici tehnico-științifice.

Numai în domeniul chimiei-industriei chimice s-au tipărit în acești ani lucrări de interes general, de chimie fizică, electrochimie, radiochimie, chimie experimentală, chimie organică și anorganică, procese și aparate, industrie anorganică și organică (petrochimie, polimeri, coloranți, medicamente) coroziune etc., totalizînd peste 280 titluri care însumează peste 6 300 coli editoriale.

Dintre lucrările valoroase, de un real folos pentru cei ce lucrează direct în producție, în institute de cercetări, proiectări, învățămînt, menționăm: C. D. Nenițescu — Chimie organică, vol. I și II (4 ediții); C. D. Nenițescu — Chimie generală (2 ediții); E. Ciorănescu-Nenițescu — Medicamente de sinteză (2 ediții); Em. A. Bratu — Operații și utilaje în industria chimică, vol. I și II (2 ediții); I, Drimuș ș.a. — Procese fundamentale în industria organică de sinteză vol. I și III; T. D. Ionescu — Schimbători de ioni (2 ediții); E. Beral, M. Zapan — Chimie organică (4 ediții) și Chimie anorganică (3 ediții), Manualul inginerului chimist vol. I și VI; I. Moldovan ș.a. — Tehnologia îngrășămintelor minerale vol. I și II, R. Mihai, C. Cîrloganu — Reactoare în industria chimică; Anastasiu S. și Jelescu E. — Detergenți și alți agenți de suprafață (ed. 1 și 2); N. C. Debie — Tehnologie petrochimică; R. Mihail ș.a. — Prelucrarea materialelor plastice; I. Velea și R. Mihail — Tehnologia sintezii monomerilor; Gh. Fasko — Tehnologie electrochimică etc.

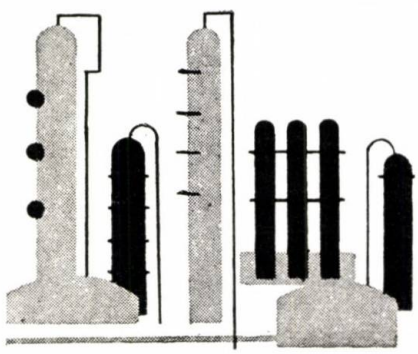
Ca și în alte domenii, la început cartea tehnică în domeniul chimiei — industriei chimice era reprezentată mai mult prin traduceri. O dată însă cu formarea și creșterea numărului de specialiști, și a obținerii unei experiențe editoriale proprii, a crescut numărul de lucrări originale.

Dintre lucrările valoroase traduse de Editura tehnică se menționează: Kasatkin A. S.—Procese și aparate principale în tehnologia chimică; Pavlov K. F. — Exerciții și probleme la cursul de procese și aparate din tehnologia chimică; Volfkovici S. I. ș.a. — Tehnologie chimică generală, Pribil R. — Complexonii în chimia analitică; Murin N. N. — Radiochimie și chimia proceselor nucleare; Kireev V. A. — Chimie fizică; Erdey-Gruz Tibor ș.a. — Chimie fizică teoretică; Djagaţpanian, K.V. ș.a. — Controlul și reglarea proceselor chimice cu izotopi radioactivi; Levenspiel O. — Tehnica reacțiilor în ingineria chimică; Schreiter W. — Metale rare; Noll W. — Siliconii (chimie și tehnologie) etc.

Lucrările publicate de Editura tehnică în cei 20 de ani de existență marchează o deplasare a interesului dinspre domeniul problemelor tehnice generale și teoretice spre problemele tehnologice, de informare imediată a producției, a aplicării noului în diversitatea ramurilor industriale.

Cărțile noastre au răspuns în cea mai mare parte necesităților din producție, au contribuit la ridicarea calificării muncitorilor și tehnicienilor, la introducerea metodelor noi de analiză, a tehnologiei și tehnicii avansate. Dovadă a faptului că lucrările noastre conțin cele mai noi date, corespund cerințelor pe plan mondial este faptul că multe cărți din producția noastră editorială s-au tradus și sînt în curs de traducere în alte limbi. Astfel, dintre acestea menționăm: I. M. Moldovan ș.a. — Tehnologia îngrășămintelor minerale, tradusă în limba engleză, C. D. Nenițescu — Chimie organică, în limba rusă, N. C. Debie — Tehnologie petrochimică, în limba rusă, E. Tonca, C. Matasă — Tehnologia modernă a azotului legat, în limbile franceză și engleză, S. Rașeev, C. Ionescu — Reformarea catalitică, în limba germană și poloneză, M. Avram, D. Mateescu — Spectroscopia în infraroșu — Aplicații în chimia organică, în limba franceză și engleză etc.

Ținînd seama de sarcinile trasate de Congresul al X-lea al P.C.R. și de Directivele de dezvoltare ale economiei naționale, Editura tehnică și-a întocmit un plan de perspectivă pentru anii 1971—1975 conform necesităților tematice și cercului de cititori interesați. Acest proiect de plan prevede acoperirea tuturor domeniilor tematice, publicarea lucrărilor la un nivel calitativ și de prezentare mai ridicat, astfel încît acestea să reprezinte într-adevăr un material prețios în munca de fiecare zi a muncitorilor, tehnicienilor, în documentarea la zi a specialiștilor.



Petrariu, Stela Drăgan și Pamfilia Petrariu

STABILITATEA CHIMICĂ A ANIONIȚILOR PUTERNIC BAZICI DE TIP II

Anioniții puternic bazici de tip II se caracterizează prin prezența grupărilor dimetiletanolamină la azotul cuaternar.

În ultimul timp ei au căpătat o utilizare tot mai largă la dedurizarea apei, la purificarea substanțelor organice, catalizatori în diferite reacții chimice etc.

Se știe că durata de utilizare a unui anionit depinde de o serie de factori, ca natura scheletului macromolecular și a grupelor funcționale, de gradul de agresivitate a mediului în care se lucrează, de temperatura de lucru etc. Dintre acestea, regimul de temperatură la care este supus un schimbător de ioni sau mai precis stabilitatea lui chimică au un rol important.

Determinarea stabilității chimice a anioniților este de mare importanță practică, deoarece oferă posibilitatea să se prevadă domeniile în care aceștia pot fi folosiți și, în special, se pot stabili, cu destulă exactitate, condițiile de exploatare.

Datele din literatura de specialitate referitoare la relația dintre structura chimică a schimbătorilor de ioni puternic bazici de tip II și stabilitatea lor chimică sînt relativ puține și se referă, în special, la degradarea lor în soluții neutre [1], slab acide sau bazice [2] cît și față de oxidanți [3].

În lucrarea de față se va determina stabilitatea chimică a anionitului de tip APB_1 obținut de autori în laborator, a cărui sinteză a fost prezentată într-o lucrare anterioară [4] în comparație cu un anionit de structură similară Amberlit IRA-410.

Partea experimentală

Metoda de lucru

Caracteristicile fizico-chimice ale anionitului puternic bazic APB_1 și ale Amberlitului IRA-410 sînt date într-o lucrare anterioară [4].

Stabilitatea chimică a ambilor anioniți a fost urmărită prin determinarea capacității de schimb, în funcție de temperatură, durată și concentrația soluției de hidroxid de sodiu. Capacitatea de schimb a anioniților degradați a fost determinată astfel:

Într-un balon de 100 ml prevăzut cu un refrigerent ascendent, se introduc 50 ml soluție de hidroxid de sodiu de o anumită concentrație și totul se încălzește pe o baie de apă, un anumit interval de timp și la o temperatură dată. Cînd temperatura propusă este atinsă, se introduce în balon 0,5 g anionit, și din acest moment se cronometrează timpul de degradare. După terminarea reacției, anionitul este adus integral într-o coloană, cu placă poroasă, spălat cu apă pînă la dispariția totală a alcalinității și apoi regenerat cu HCl 4% pînă la blocarea completă a anionitului cu Cl^-. Urmează din nou o operație de spălare a excesului de HCl, pînă la dispariția totală a ionului Cl^- liber, și astfel anionitul rezultat din procesul degradării este supus operației de determinare a capacității de schimb. Această operație constă în trecerea unei soluții de H_2SO_4 4% peste anionitul în ciclul de clor și prinderea filtratului într-un balon cotat de 1 000 ml.

Clorul titrat potențiometric dintr-o cotă-parte din soluția prinsă în balon servește pentru determinarea capacității de schimb C_s calculată din relația:

$$C_s = \frac{A \cdot N}{G}$$

în care:

A reprezintă o constantă specifică a schimbătorului în funcție de umiditate, calculată astfel:
N — ml de $AgNO_3$ utilizați la titrare;
G — greutatea probei, g;

$$A = \frac{C \cdot 10^{-8}}{20 \cdot E_c(100-U)}$$

unde:

C este concentrația soluției de $AgNO_3$, exprimat în clor;
E_c — echivalentul chimic al clorului;
U — umiditatea, %.

Analiza spectrală IR a fost efectuată cu un spectrofotometru UNICAM SP. 200. Prepararea probelor pentru analiză s-a făcut prin pastilare cu bromură de potasiu. Analiza termogravimetrică a fost efectuată în aer cu o viteză de încălzire de 13,4°C/min.

Determinarea calitativă a produselor de degradare

Pentru punerea în evidență a produselor de degradare, s-a folosit o cantitate mai mare de anionit APB_1 (aprox. 15 g). Anionitul a fost adus într-un balon de 100 ml prevăzut cu refrigerent cu reflux și lateral cu un barbotor de azot pur, pentru antrenarea produselor volatile din reacție. S-au introdus în balon 50 ml soluție NaOH 15 N și tot sistemul s-a încălzit 8 ore la 100°C. Produsele volatile, în special metanolul rezultat din degradare, au fost captate într-un vas auxiliar răcit în exterior cu gheață carbo-

nică și acetonă. Vasul, după terminarea reacției de degradare, a fost adus la temperatura camerei, iar anionitul a fost spălat prin filtrare de soluția bazică.

Analizele s-au efectuat atît asupra anionitului și filtratului rezultat de la degradare, cît și asupra produselor volatile captate în vasul răcit cu CO_2 solid, atît pe cale chimică, cît și în infraroșu.

Au fost identificate următoarele produse de degradare:

Metanolul

Metanolul rezultat din procesul degradării în cantitate foarte mică a fost antrenat de un curent slab de azot și condensat într-un vas de colectare răcit în exterior cu un amestec de zăpadă carbonică și acetonă. La sfîrșitul reacției, vasul colector a fost spălat cu apă, și în soluția obținută s-a identificat o cantitate extrem de mică de metanol, folosind reacția lui Maurice și Veen [5], de oxidare la aldehidă formică cu ajutorul acidului cromotropic, în mediul de acid sulfuric concentrat.

Etilenglicolul

Identificarea etilenglicolului s-a făcut dintr-o cotă-parte din soluția bazică, în care a avut loc degradarea anionică. Aceasta a fost neutralizată cu HCl în prezență de roșu de metil, pentru a elimina excesul de NaOH și a trece aminele libere rezultate de la degradare în clorhidrați, lăsînd etilenglicolul liber. Soluția a fost concentrată prin distilare pînă aproape de sec și etilenglicolul extras parțial cu acetonă. După evaporarea acetonei, urmele de etilenglicol au fost aduse în soluție cu CCl_4 și identificate spectral. Spectrul IR al etilenglicolului pur luat ca etalon (fig.1*a*) a fost comparat cu spectrul produsului rezultat de la degradare (fig.1b). Între 3 650 și 3 500 cm^{-1} se observă benzile caracteristice grupării OH. La 2 875—2 815 cm^{-1} apare vibrația de valență CH_2, iar la 1 080 și 1 130 cm^{-1} — o bandă de deformare a legăturii OH.

Dimetiletanolamina

Pentru identificarea dimetiletanolaminei, o cotă-parte din soluția bazică rezultată de la degradare a fost adusă într-o pîlnie de separare, iar amina a fost extrasă cu eter etilic. După extracții repetate, eterul etilic a fost evaporat, și amina identificată pe cale spectrală. Spectrul de absorbție în infraroșu al dimetiletanolaminei rezultate din reacția de dezaminare (fig. 2*b*) a fost comparat cu spectrul dimetiletanolaminei pure luate ca etalon (fig. 2*a*). La ambele produse, între 3 200 și 3 480 cm^{-1} se observă, o bandă largă de absorbție corespunzătoare vibrației de valență a grupării OH. Între 2 800 și 3 000 cm^{-1} se găsește un grup de benzi caracteristice vibrației de valență pentru CH_2 și CH_3. La 1 060 cm^{-1} apare vibrația de deformare a grupării OH, iar la 1 280 cm^{-1} se găsește vibrația specifică grupării C—N.

Rezultate și discuții

Degradarea anionitului APB_1 de tip II în soluție de hidroxid de sodiu duce la scăderea capacității totale de schimb datorită, în principal, reacției de dezaminare, cu eliminare de dimetiletanolamină (1), iar secundar are loc o reacție de dezalchilare sau degra-

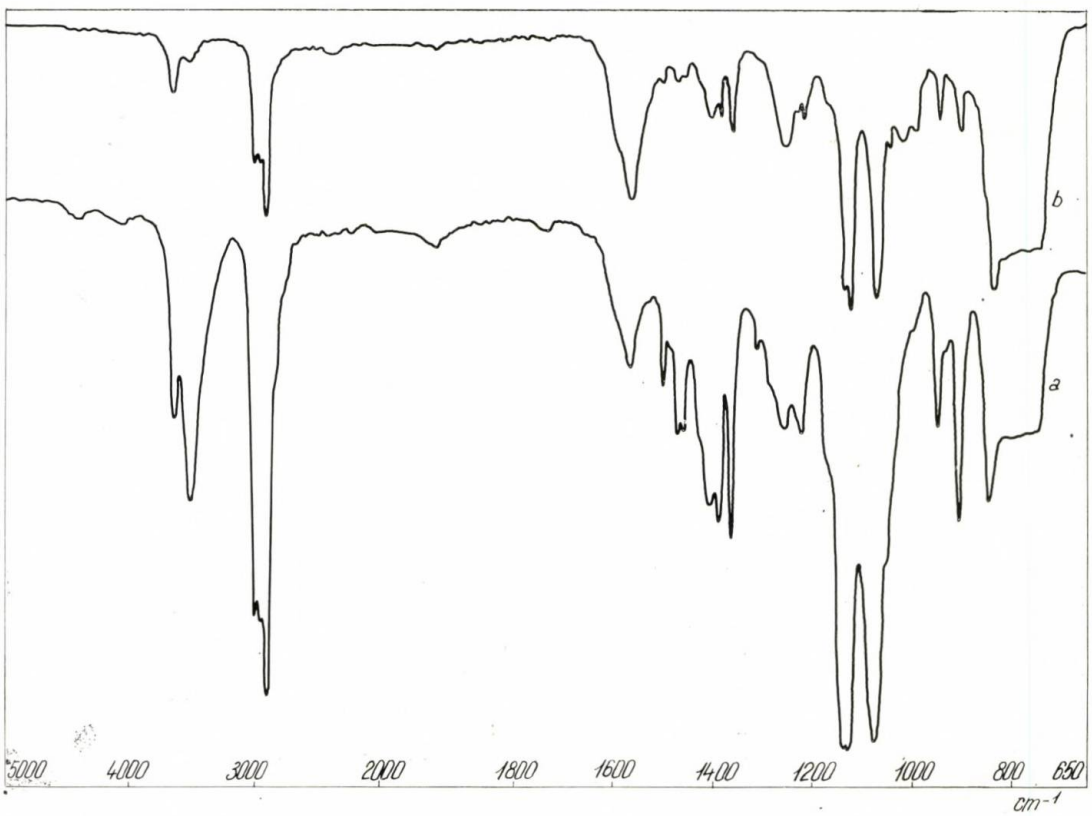


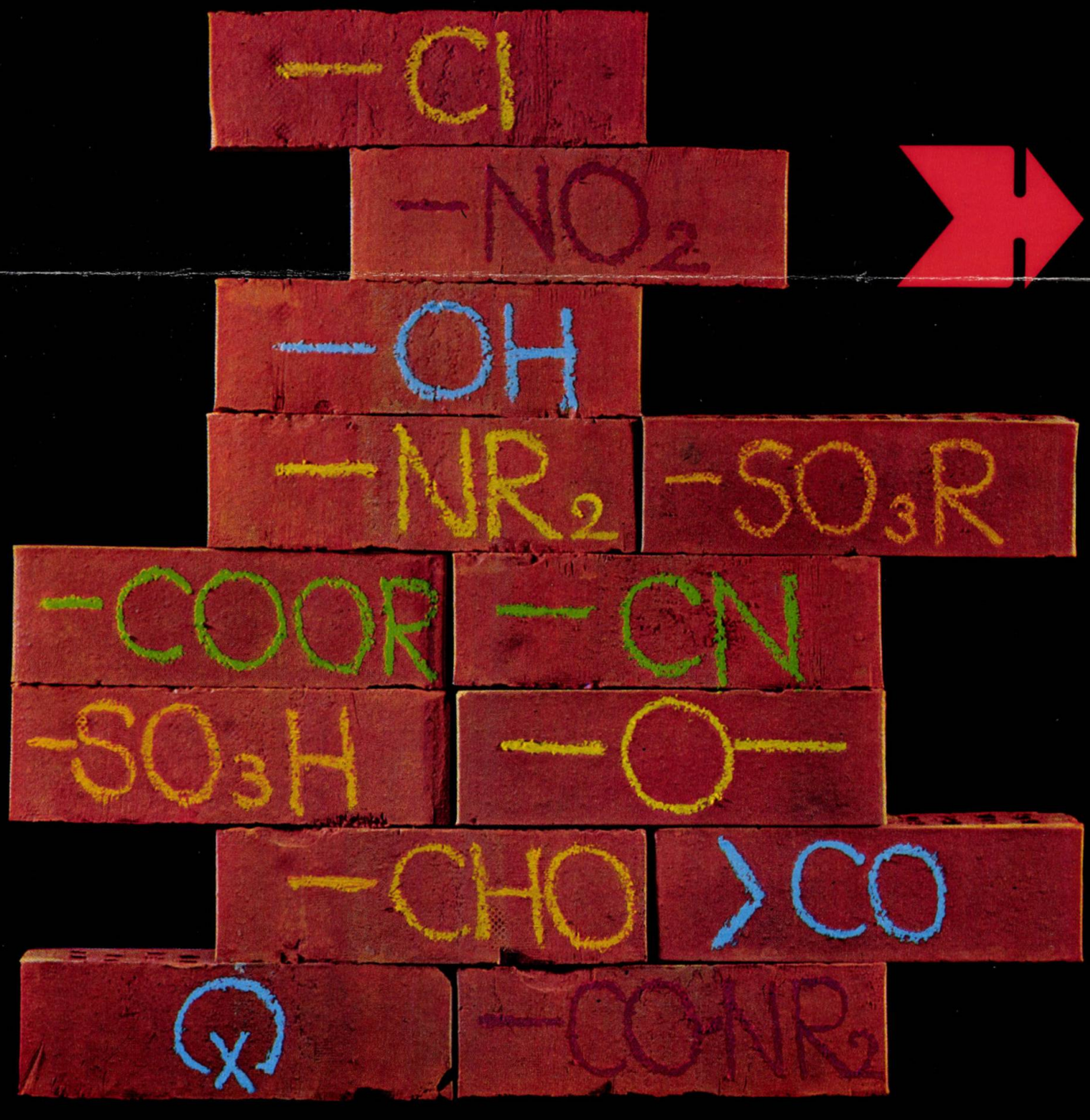
Fig. 1. Spectrele IR ale etilenglicolului — probă etalon (a) și a produsului similar obținut de la degradare (*b*).

Elemente structurale pentru chimist

Punem la dispoziția dvs. un sortiment de elemente structurale, ca: „Produse intermediare organice", care vă permit să preparați noi produse sau să îmbunătățiți produsele deja cunoscute. Am revăzut documentația asupra produselor noastre standard și a produselor noastre speciale.

Solicitați această documentație!

Ea face parte din "utilajul" chimiștilor și al compărătorilor din lumea întreagă și vă va aduce, de asemenea, și dvs. prețioase servicii.



Programul-standard de livrări al BASF cuprinde produse intermediare organice pe bază următoarelor clase de derivați:

hidrocarburi, compuși halogenați și nitrați

compuși hidroxilici

eteri

aldehide

cetone și chinone
acizi carboxilici
esteri, săruri și nitrili

amine

amide, derivați ai ureei

compuși hidroxiaminici

amino-acizi și derivați

acizi sulfonici și derivați

acizi amino-sulfonici și sărurile lor

compuși heterociclici

Cupon

☐ Rog expediați-mi documentația dvs. asupra produselor intermediare organice.

Sînt interesat în mod special în domeniile:

☐ Produse farmaceutice ☐ Coloranți

☐ Produse fitofarmaceutice ☐ Materii plastice și rășini sintetice

☐ Produse cosmetice ☐ Produse pentru alimentația animalelor

Alte domenii

Expeditor

Nume Strada

Intreprinderea Orașul

Secția Țara

Completați acest cupon și expediați-l pe adresa noastră. Veți primi broșura „Produse intermediare organice" care cuprinde programul nostru standard de livrare, precum și „Lista specială de produse intermediare organice". Lumea este în evoluție. Sortimentul nostru este completat permanent cu noi produse despre care dorim să vă informăm. Semnalați-ne pe cupon domeniul care vă interesează în mod special, întrucît aceasta ne va ajuta să vă transmitem informațiile solicitate.

Badische Anilin- & Soda-Fabrik AG
WA/Gruppe Chem.
6700 Ludwigshafen
Republica Federală a Germaniei

BASF

Z 1 - 5100 - 169 rum

Ce reprezintă, cum s-au dezvoltat şi ce produce

Denumirea firmei Farbwerke Hoechst AG — şi cu aceasta istoria ei — datează din timpul fabricii de coloranţi de gudron Meister Lucius & Co., care a fost fondată în anul 1863, în suburbia Hoechst a oraşului Frankfurt. Descoperirea posibilităţilor multiple ale chimiei din această epocă a dus repede la o extindere din ce în ce mai largă a programului de producţie — atît la fabrica principală Hoechst, cît şi în alte uzine, care în decursul timpului au format o uniune mare de întreprinderi.

Indigoul sintetic, dezvoltarea electrolizei clorurii alcaline pe scară largă, descoperirea polimerizatelor de vinil pentru fabricarea materialelor plastice şi a fibrelor sintetice, arderea amoniacului ca substanţă de bază pentru fabricarea îngrăşămintelor, sintetizarea medicamentelor de mare eficacitate — acestea au fost unele dintre primele etape remarcabile ale chimiei pe calea arii ei utilizare pentru progresul omenirii.

Astăzi mai mult decît o treime a tranzacţiei întreprinderii Farbwerke Hoechst AG revine produselor care au fost dezvoltate numai în ultimii zece ani. Misiunea cercetărilor ştiinţifice ale întreprinderii Hoechst constă în crearea continuă de produse noi şi în îmbunătăţirea celor existente.

Peste 9000 de colaboratori activează în aceste domenii. Acum trei ani s-a început construirea unui centru nou de cercetare ştiinţifică, care se numără astăzi printre cele mai moderne din lume.

Mai mult decît un sfert de miliard DM se cheltuieste anual în scopul cercetării ştiinţifice — pentru a putea epuiza complet posibilităţile bogate ale chimiei moderne şi pentru a contribui la progresul omenirii.

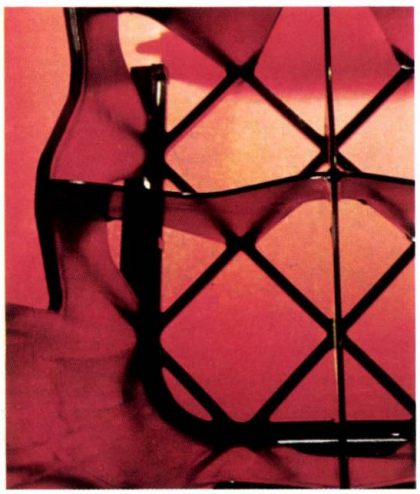
HOECHST

Farbwerke Hoechst AG
Werbeabteilung-Ausland,
6230 Frankfurt/Main 80, Postfach 800320
Republica Federală a Germaniei

034 104 / R

uri de bord din Hostaform C. Industria de electricitate a exploatat proprietăţile excelente izolatoare şi comportarea favorabilă dielectrică a acestui material plastic. Astăzi se execută din Hostaform C accesorii pentru aparate de radio şi televiziune, bobine şi elemente de releuri, înlocuindu-se astfel duroplastul sau ceramica.

Frumuseţea permanentă a materialelor plastice!



Ceea ce conferă materialelor plastice o frumuseţe permanentă sînt culorile sau, mai bine zis, pigmenţii.
Deoarece materialele plastice pot fi colorate în masă, aspectul lor devine întrucîtva o componentă fixă a materialului. Pentru realizarea unei ambianţe perfecte între culoare şi material este nevoie de coloranţi cu proprietăţi extrem de speciale. Pigmenţii pentru colorarea PVC-ului moale şi a polietilenei trebuie să ofere o siguranţă mare pentru a nu rezulta un material mat.
Colorarea polistirenului şi a polipropilenei implică condiţii speciale pentru stabilitatea termică a pigmenţilor.

Noi, lucrătorii firmei Hoechst, care posedăm o experienţă bogată de mai bine de o sută de ani, am realizat pigmenţi pentru colorarea materialelor plastice care satisfac toate cerinţele în ceea ce priveşte variaţia de culori şi stabilitatea lor. Menţionăm în primul rînd pigmenţii PV şi PV-Echt (natur). Livrăm în parte aceşti pigmenţi şi ca modificatori cu emolienţi. Avantajul folosirii acestor pigmenţi constă în faptul că praful nu aderă şi că pentru colorarea plastisolilor ei pot fi amestecaţi fără ca în prealabil să aibă loc o curăţire prin frecare.
O dezvoltare interesantă o au pigmenţii PV şi PV-Echt (natur) HOSTAVINYL. Ei sînt preparaţi cu un polimerizat mixt pe bază de PVC şi se disting printr-o dispersie extraordinar de bună şi fină. Domeniul lor de aplicaţie îl constituie PVC dur şi moale, inclusiv pastele de vopsit.
Pentru colorarea răşinilor nesaturate de poliesteri sînt indicaţi şi pigmenţii ®COLANYL, care se prezintă sub formă de preamestec. Ei pot fi, de asemenea, amestecaţi direct cu monomeri, fără curăţire anterioară prin frecare.
În concluzie, pigmenţii pentru colorarea materialelor plastice, care conferă materialului o frumuseţe permanentă, sînt mase colorate cu modificări speciale care trebuie să îndeplinească condiţii chimice şi fizice deosebite.
Pigmenţii fabricaţi de noi pentru colorarea materialelor plastice şi-au dovedit în practică capacitatea lor de rezistivitate, de ani de zile. Ei se disting printr-o stabilitate foarte bună la temperatură, prin rezistenţa lor la agenţi chimici şi prin varietatea lor de luminozitate şi deformare.

Auxiliari pentru prelucrarea materialelor plastice, cerurile Hoechst

La prelucrarea materialelor plastice este nevoie şi de ceară, o ceară specială compatibilă cu materialele plastice. Deoarece firma Hoechst fabrică şi ceruri, oferim aceste produse a căror comportare este în deplină concordanţă cu proprietăţile speciale ale materialelor plastice.
Am obţinut glisanţi de ceară Hoechst, pentru întreaga prelucrare a PVC-ului şi a altor materiale plastice, ca, de exemplu polistirenul, poliamida şi polietilena. Deosebit de eficace s-au dovedit cerurile esterice cunoscute, în general E şi OP. Cerurile Hoechst şi, în special, ceara OP este indicată nu numai la prelucrarea materialelor termoplastice, ci şi la fabricarea şi prelucrarea răşinilor sintetice de extrudere.

Ele asigură realizarea de suprafeţe netede şi lucioase care se menţin şi la depozitare.
Ca glisant pentru fabricarea bunurilor de larg consum din polistiren, am realizat ceara Hoechst C, aparţinînd cerurilor amide şi care se pot întrebuinţa cu succes şi la PVC.
La amestecurile moi de PVC pentru fabricarea foliilor, învelişurilor pentru cabluri, a profilelor etc., sînt indicate adaosurile de ceară Hoechst GL 3. Ele sînt glisanţi buni, nu transpiră şi împiedică formarea porilor.
Ca mijloc de desprindere a poliesterilor şi poliuretanului recomandăm emulsiile, dispersiile şi soluţiile de ceară Hoechst KOS, OP, R 21 nou, V şi PA 520.

Hoechst aprovizionează industria materialelor plastice cu:

34/1 Materiale sintetice termoplastice
34/2 Materiale sintetice elastomere
34/3 Produse pentru procedeul de centrifugare
34/4 Răşini artificiale, mase comprimate
34/5 Folii subţiri
34/6 Pigmenţi organici
34/7 Ceară, parafină clorurată, produse glicolice
34/8 Emolienţi produse „ox"
34/9 Dizolvanţi, aglomeraţi
34/10 Agenţi pentru spongierea poliuretanului
34/11 Materii prime de lacuri, produse intermediare
34/12 Catalizatori
34/13 Produse chimice organice şi anorganice
34/14 Proiectare şi construcţie de instalaţii chimice

Dacă sînteţi interesaţi în informaţii detaliate asupra produselor şi procedeelor menţionate în acest text, vă rugăm să decupaţi cuponul de mai jos, în care notaţi indicele corespunzător.
Trimiteţi cuponul pe adresa:

Farbwerke Hoechst AG
Werbeabteilung-Ausland,
6230 Frankfurt/Main 80, Postfach 800320
Republica Federală a Germaniei

✂

034 104/R	034 104/R	034 104/R	034 104/R	034 104/R	034 104/R

Se execută în lungimi foarte mari. Ţevile din Hostalen cu un diametru mic pot fi fabricate în lungimi infinite şi pot fi bobinate. Transportul şi montarea lor sînt mult mai uşoare decît la celelalte conducte. Secţiunile de ţevi pot fi unite prin sudare, realizîndu-se omogenitatea substanţei şi siguranţă împotriva fisurărilor.

Hostalenul poate fi întrebuinţat cu succes din ce în ce mai mult şi la fabricarea rezervoarelor. Începînd cu recipientele cele mai mici, şi anume ambalajele pentru lichide şi paste, Hostalenul permite realizarea unor forme care nu se pot obţine din alte materiale. Toate ambalajele din Hostalen sînt foarte uşoare, îşi menţin forma, nu se fisurează şi oferă avantaje considerabile la transport, la depozitare şi la desfacere.

Se pot fabrica serii mari de produse în mod raţional, prin metoda de turnare sub presiune sau prin injecţie.

Firma noastră a creat un tip special de Hostalen, care nu se fisurează la tensiune, asigurînd ambalajelor o densitate absolută.

Dintre recipientele mai mari amintim tancurile cu volum mare şi, în special, canistrele de benzină din Hostalen. Canistrele care au acelaşi volum ca cele din tablă cîntăresc circa numai o treime, sînt rezistente extern şi intern la coroziune şi nu se deformează la radiaţiile solare.

În industria recipientelor, Hostalenul ocupă un loc din ce în ce mai important, mai ales recipientele pentru industria chimică. Pe lîngă faptul că sînt uşoare, recipientele din acest material plastic sînt rezistente la agenţi chimici.

Recipientele de depozitare şi rezervoarele colectoare — care se pot fabrica pînă la un volum de 700 l — nu necesită acoperiri de protecţie şi nici îngrijire specială. O metodă interesantă de fabricare a Hostalenului sub formă de pulbere este metoda prin centrifugare.

Acest material plastic care prezintă proprietăţile: rezistentă la sfărîmare, stabilitate a formei, stabilitate faţă de apa în stare de fierbere, este ideal pentru confecţionarea de articole de menaj cu aspect plăcut. Hostalenul a pătruns şi în domeniul textil cu denumirea de ®HOSTALEN-strip, sub formă de fire alungite care sînt ţesute la fel ca firele textile, aceasta constituind o senzaţie în domeniul respectiv. Se obţine o ţesătură rezistentă la purtare şi cu o greutate foarte mică. Ţesăturile din Hostalen-strip nu se alterează. Aplicate în straturi ele devin complet impermeabile la apă, iar în stare simplă sînt permeabile la aer. S-a dovedit superior în fabricarea sacilor, întrecînd orice fibră naturală. Prelatele din Hostalen-strip sînt uşoare şi practic indestructibile.

Deoarece materialul poate fi colorat în masă, ţesăturile din Hostalen-strip se folosesc şi în scopuri decorative, mai ales la tapisarea pereţilor.

Am enumerat posibilităţile de utilizare ale Hostalenului. În viitor, acestea vor creşte, deoarece evoluţia acestui material pînă în prezent a demonstrat că este un material plastic cu viitor.

Mai bun decît metalele!

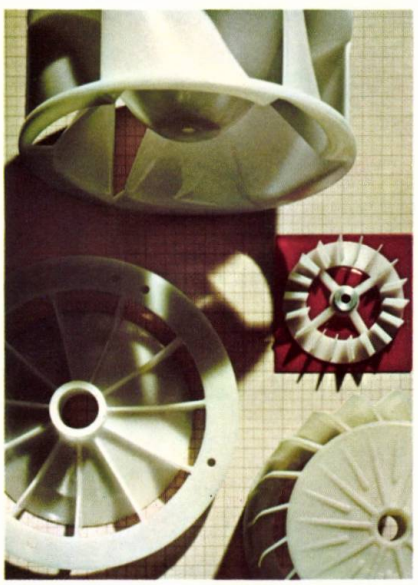
®HOSTAFORM C se numeşte materialul termoplastic, care este un copolimerizat acetat, pe bază de trioxan, al trimerului ciclic al aldehidei formice. Prin stabilitatea lui mare faţă de coroziune termică şi oxidativă, prin duritatea lui extraordinară şi prin faptul că îşi păstrează forma iniţială sub influenţa căldurii termorezistenţă) acest material şi-a găsit întrebuinţarea în domenii unde pînă acum era admis numai metalul.

În construcţia de maşini, Hostaform C se foloseşte ca material de fabricare a părţilor mecanismelor de transmisie. În construcţia de autovehicule din Hostaform C se execută roţi dinţate pentru armături, ventile şi elemente componente pentru instalaţii. Acestea sînt numai unele din exemplele de folosire. Domeniul de aplicare se lărgeşte cu fiecare an.

Avantajul acestui material de construcţie, faţă de metal, constă mai ales în imunitatea lui la umezeală, precum şi rezistenţa la agenţi chimici şi baze. Piesele din Hostaform, care se află, de exemplu, în maşinile de spălat, vin în contact cu leşii, însă nu oxidează, îşi menţin exactitatea dimensiunilor şi proprietăţile lor bune mecanice.

Tehnicienii care folosesc o astfel de materie primă dispun de posibilităţi noi de fabricaţie, realizează economii, reduc preţurile de cost. Hostaform C se poate prelucra prin turnare sub presiune, iar piesele complicate nu necesită o finisare, spre deosebire de piesele confecţionate din metal. Roţile dinţate pot fi folosite imediat ce ies din maşina de prelucrat. Carcasele de rulmenţi pot fi turnate din Hostaform şi imediat montate. Este de remarcat coeficientul redus de frecare al Hostaformului C, precum şi stabilitatea formei chiar şi în condiţii de temperatură înaltă. La reducerea cheltuielilor de finisare se mai adaugă şi alţi factori care influenţează scăderea preţului: greutatea mică, deci, cheltuieli mici de transport. Rezistenţa la umiditate economiseşte ambalarea şi depozitarea.

Proprietăţile tehnice redate în cele ce urmează sînt cele mai importante: duritate, rezistenţă la frecare, absorbţie redusă a apei, rezistenţă la agenţi chimici, variaţia restrînsă a valorilor mărimilor caracteristice. Aceste proprietăţi justifică utilizarea cu mai mult succes a Hostaformului decît a metalului în construcţia maşinilor, în arhitectură, şi din ce în ce în mai multe domenii.



Proprietăţile extraordinare ale materialului şi posibilitatea de a fi colorat omogen asigură acestui material plastic o utilizare şi în scopuri decorative. Industria automobilelor produce deja mînere de uşă, manivele pentru ferestre şi tablo-

Informații de specialitate de la HOECHST

pentru prelucrarea materealelor artificiale

Un material plastic cu viitor: ®HOSTALEN

Materialul plastic Hostalen are un trecut de numai 14 ani, totuși și-a cucerit pînă în prezent multe domenii de aplicare, devenind unul dintre cele mai apreciate materiale ale viitorului. Structura lui chimică, multiplele posibilități de întrebuințare și proprietățile extraordinare asigură acestui produs un loc de frunte în epoca materialelor plastice.

Din punct de vedere chimic, Hostalenul face parte din familia poliolefinelor. Fabricăm 13 tipuri de materiale plastice, dar ponderea cea mai mare o are polietilena de joasă presiune, Hoechst fiind prima firmă și cel mai mare producător în acest domeniu. În prelucrarea de materiale plastice posedăm o experiență vastă.

Urmează un exemplu convingător în acest sens: de mai bine de 10 ani există ambalaje din Hostalen pentru sticle; ambalaje pentru transportul și depozitarea sticlelor de bere, de lapte, de apă minerală și de limonadă. Ele au rezistat pînă astăzi, deoarece nu se oxidează, nu se deformează, nu se sparg sau se alterează, sînt foarte ușoare, nu se fisurează și nu necesită o îngrijire specială.

Prețul de cost este mai ridicat la ambalajele din Hostalen decît la cele din lemn, însă datorită duratei lor, de două ori mai lungă față de cele de lemn, și a cheltuielilor reduse la transport, prețul de cost scade sub al ambalajelor de lemn.

Țevile confecționate din acest material plastic demonstrează, de asemenea, superioritatea Hostalenului, deoarece nu se oxidează și nu sînt casabile.

Producem, de asemenea, țevi pentru alimentarea cu apă, pentru canalizare, pentru instalații mobile de irigare, pentru case de locuit și pentru clădiri industriale. Țevile din Hostalen se produc fără cusătură și pot fi fabricate cu un diametru exterior de 1 200 mm. Sînt extrem de ușoare, rezistente la coroziune și nu se alterează. De asemenea sînt elastice și imune față de medii agresive, fapt care înlesnește plasarea conductelor pe orice teren.

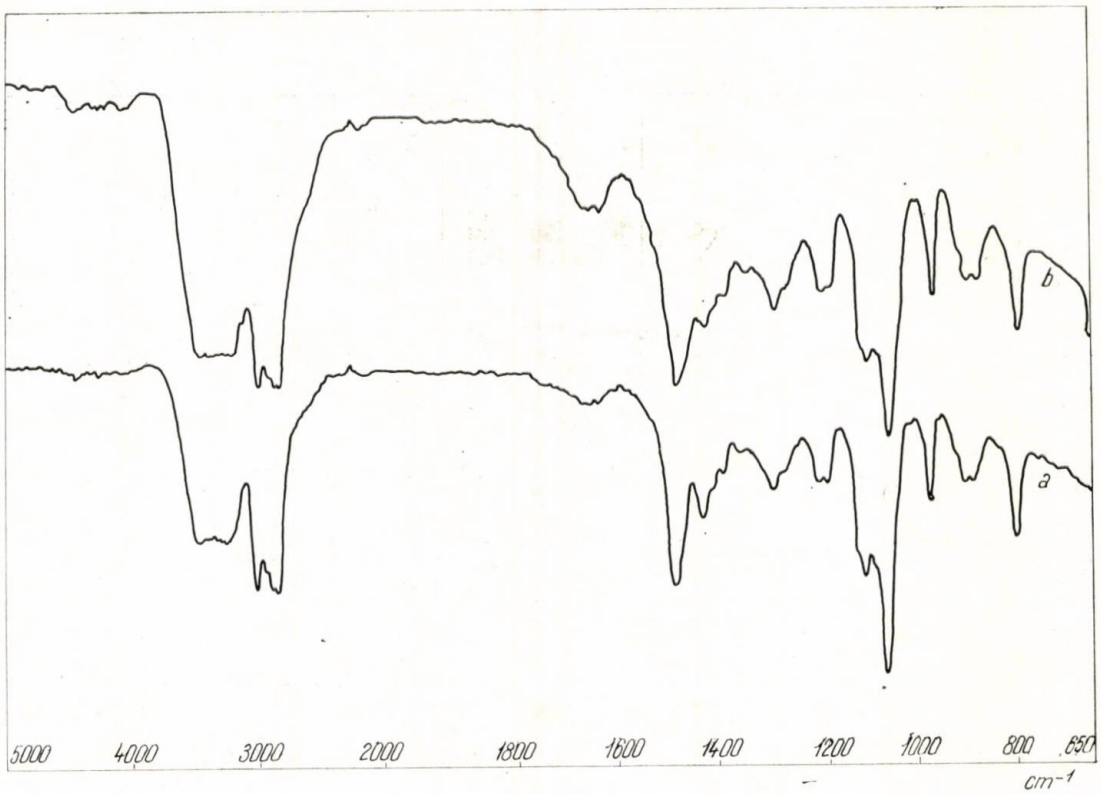
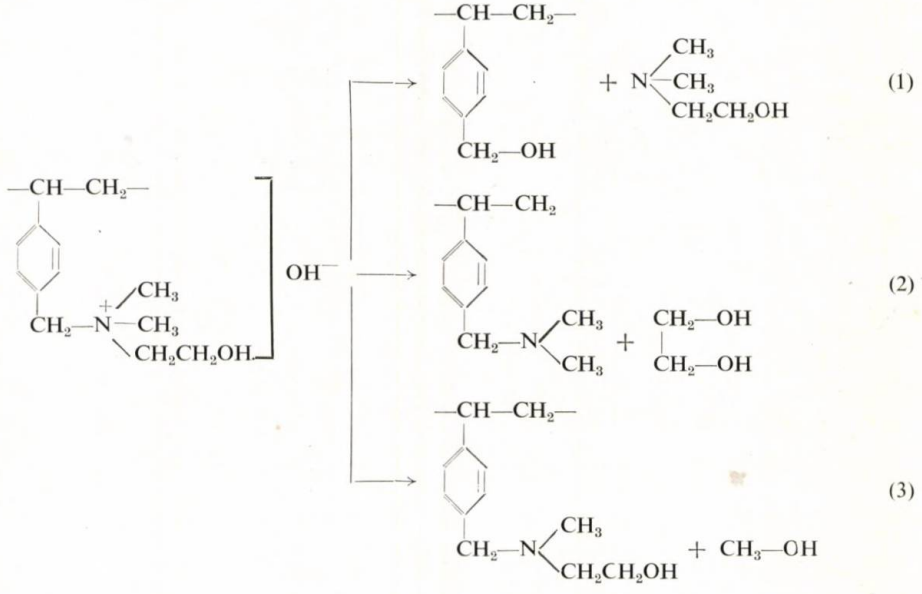


Fig. 2. Spectrele IR ale dimetiletanolaminei luată ca etalon (*a*) și a produsului similar obținut de la degradare (*b*).

dare propriu-zisă, cu formare de etilenglicol și metanol (2 și 3).

Schematic, reacțiile pot fi reprezentate astfel:

Reacțiile de degradare s-au efectuat în soluții de NaOH ale căror concentrații au variat între 1 și 15 N, la intervale de temperatură cuprinse între 40 și 100°C.



Întrucît reacția de dezaminare rămîne reacția de bază care provoacă scăderea capacității de schimb, prin scindarea aminei de pe scheletul macromolecular, aceasta a fost urmărită cantitativ. Reacția de dezalchilare, care conduce la formarea etilenglicolului și metanolului, a fost pusă în evidență numai calitativ, întrucît pe de o parte, cantitățile rezultate sînt în proporții foarte mici, iar pe de altă parte detașarea lor de pe scheletul macromolecular nu afectează în mare măsură scăderea capacității de schimb.

O serie de experiențe au fost făcute în soluțiile NaOH 10 N timp de 5 ore, la temperaturi diferite, respectiv 100, 80 și 40°C atît la APB_1, cît și Amberlit IRA-410 (fig. 3).

Din analiza datelor prezentate în figura 3 reiese că scăderea capacității de schimb la Amberlitul IRA 410 este ceva mai mică decît la APB_1. Astfel, la 100°C, după 5 ore, în soluții de NaOH 10 N capacitatea de schimb a Amberlitului IRA-410 scade de la 3,30 la 2,31 mech/g, ceea ce reprezintă procentual

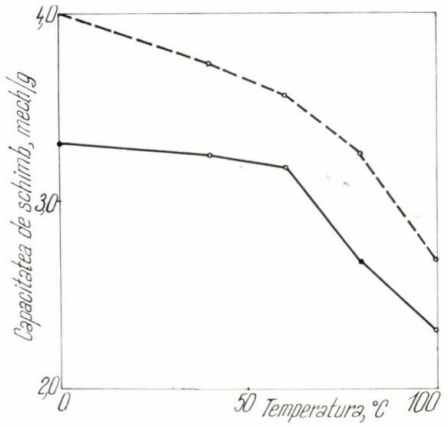


Fig. 3. Variaţia capacităţii de schimb în funcţie de temperatură (durata: 5 ore, NaOH 10 N):
——— Amberlit IRA-410; — — — APB_1.

Fig. 4. Variaţia stabilităţii chimice în funcţie de temperatură (durata 5 ore, NaOH 10 N):
——— Amberlit IRA-410; — — — APB_1.

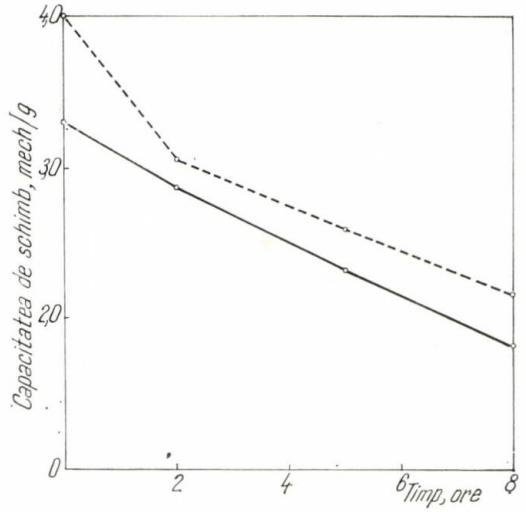


Fig. 5. Variaţia capacităţii de schimb în funcţie de timpul de încălzire, (T = 100°C; NaOH 10 N):
——— Amberlit IRA-410; — — — APB_1.

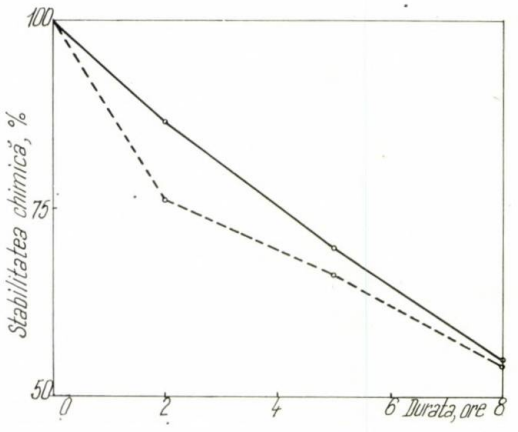


Fig. 6. Variaţia stabilităţii chimice în funcţie de timpul de încălzire (T = 100°C, NaOH 10 N):
——— Amberlit RA-410; — — — APB_1.

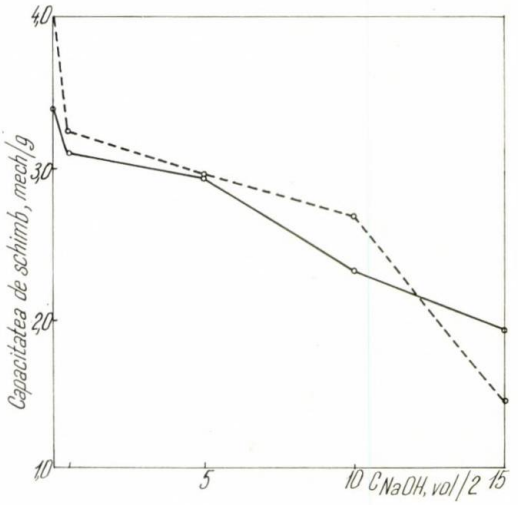


Fig. 7. Variaţia capacităţii de schimb în funcţie de normalitatea soluţiei de NaOH (T=100°C timp de încălzire 5 ore):
——— Amberlit RA-410; — — — APB_1.

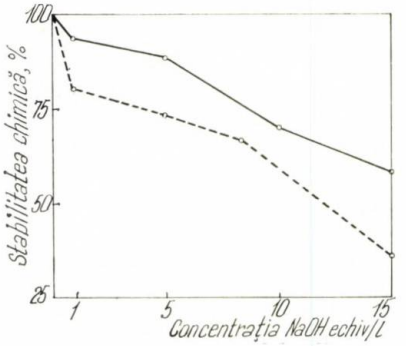


Fig. 8. Variaţia stabilităţii chimice faţă de concentraţia NaOH (T = 100°C, durata de încălzire 5 ore):
——— Amberlit IRA-410; — — — APB_1.

o scădere a capacității de schimb de 30%. În aceleași condiții la APB_1, capacitatea de schimb scade de la 4,01 la 2,68%, adică cu 33,17%. Această comportare reiese mai bine dacă se compară stabilitatea chimică a ambilor anioniți, în funcție de temperatură (fig. 4).

Paralel s-au urmărit atît variația capacității de schimb a celor doi anioniți, în funcție de timpul de încălzire (fig. 5), cît și variația stabilității lor chimice în funcție de acest parametru (fig. 6). Din figura 6 reiese că Amberlitul IRA 410 la începutul degradării manifestă o stabilitate mai bună decît APB_1, însă spre sfîrșitul reacției, aceste două valori aproape coincid.

Într-o altă serie de experiențe s-a urmărit variația capacității de schimb la ambii anioniți în funcție de normalitatea soluției de NaOH utilizată la degradare. Datele prezentate în figura 7 indică diferențe mai mari privind comportarea celor doi anioniți la variația concentrației soluției de hidroxid de sodiu. Astfel, în cazul Amberlitului IRA-410, la 100°C, după 5 ore de degradare cu o soluție de NaOH 15 N, capacitatea de schimb scade de la 3,3 la 1,93 mech/g, adică este diminuată cu 41,5%, în timp ce la APB_1, în condiții similare, capacitatea scade de la 4,01 la 1,44 mech/g, adică cu 64,1%.

O concluzie de ansamblu privind stabilitatea chimică a Amberlitului IRA-410 și APB_1 în funcție de concentrația soluției de NaOH utilizată la degradare se poate trage din analiza datelor prezentate în figura 8. Se constată o stabilitate mai bună la Amberlit IRA-410 decît la APB_1.

Concomitent s-au studiat și transformările structurale ivite la cei doi anioniți, prin confruntarea spectrelor IR înainte de degradare și după degradare cu soluție de NaOH 15 N, la 100°C, timp de 5 ore. Pentru simplificare, în figura 9 s-au prezentat, numai spectrele IR ale APB_1, care sînt identice cu ale Amberlitului IRA-410. Din analiza spectrului IR al anionitului APB_1 nedegradat (fig. 9, *a*) se constată între 3 200 și 3 500 cm^{-1} o bandă largă de absorbție, corespunzătoare vibrației de valență a grupării OH. La 3 080 cm^{-1} se găsește vibrația CH din nucleul benzenic. Între 2 850 și 3 000 cm^{-1} apare vibrația de valență CH_2 și CH_3. La 1 615 cm^{-1} apare vibrația C = C din nucleul aromatic.

La produsul degradat (fig. 9, *b*), în condițiile indicate, se observă, în general, aceleași benzi de absorbție, cu deosebirea că banda de absorbție corespunzătoare grupării OH apare mai atenuată datorită faptului că în această regiune dispar vibrațiile corespunzătoare legăturilor NH, care, în cazul produsului nedegradat, se suprapun cu vibrațiile grupărilor OH.

Paralel s-a urmărit și stabilitatea acestor anioniți pe cale termogravimetrică, respectiv pierderea în greutate datorită reacției de dezaminare, degradare propriu-zisă cît și la anumite temperaturi ruperea lanțului macromolecular. Datele privind descompunerea termică a Amberlitului IRA-410, cît și a APB_1 înainte de degradare sînt date într-o lucrare anterioară [4].

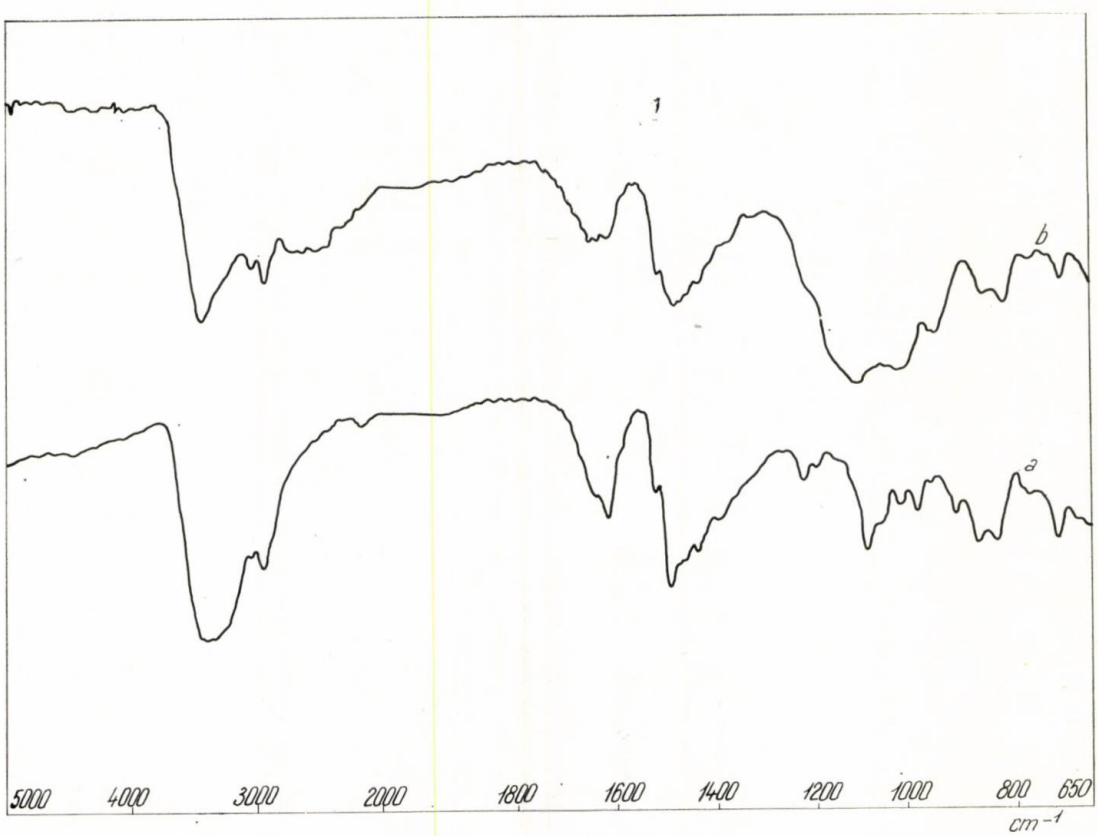


Fig. 9. Spectrele IR ale APB_1 înainte de degradare (*a*) și după degradare (*b*) în soluții de NaOH 15 N la 100°C.

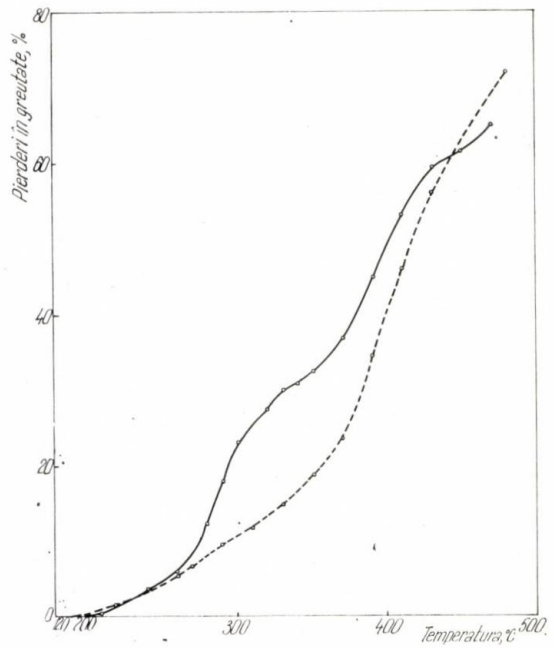


Fig. 10. Analiza termogravimetrică a:
——— Amberlit IRA-410; — — — APB_1.

În lucrarea de față s-a făcut un studiu termogravimetric asupra ambilor anioniți degradați în soluții de NaOH 15 N timp de 5 ore la 100°C (fig. 10).

Se constată că anionitul APB_1 degradat se comportă mai bine decît Amberlitul IRA-410, aceasta din considerentul că Amberlitul IRA-410 fiind mai stabil, după procesul de degradare mai are încă un procent ridicat de grupări aminice ce le pierde în timpul analizei termogravimetrice.

Concluzii

Din rezultatele experimentale obținute se desprind următoarele concluzii:

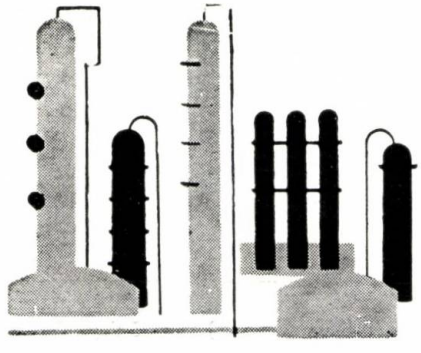
— S-au determinat proprietățile fizico-chimice ale unui anionit puternic bazic de tip II, obținut de autori în laborator, APB_1, care au fost comparate cu ale unui anionit de proveniență străină, și anume Amberlit IRA-410.

— S-a comparat stabilitatea chimică a acestor doi anioniți în soluții de NaOH de diferite concentrații la diferite temperaturi și durate și s-au găsit valori satisfăcătoare pentru anionitul APB_1, față de Amberlitul IRA-410.

— S-au identificat produsele de degradare la anionitul APB_1 în soluții de NaOH 15 N, la 100°C, după un interval de 8 ore și s-a stabilit mecanismul degradării acestui tip de anionit.

Bibliografie

1. Mizuno, T. În: Kogyo Kagaku Zasshi, **69**, 1966, p. 1 254.
2. Mizuno, T. În: Kogyo Kagaku Zasshi, **66**, 1963, p. 1 373.
3. Frisch, N. W. și Kunin, R. În: Ind. Ing. Chem., **49**, 1957, p. 1 365.
4. Petrariu, I., Luca, C. și Dima, M. În: Rev., Chim., **10**, 1968, p. 576.
5. Maurice, M. J. și Veen, B. În: Z. Anal. Chem., **163**, 1958, p. 13.
6. Kuntze, K. În: Pharmaz. Ztg., **83**, 1947, p. 424.



I. Velea și St. D. Paucescu

OBȚINEREA SĂRURILOR DE HIDROXILAMONIU DE CALITATE REACTIV DIN MATERII PRIME INDIGENE

Este binecunoscut interesul prezentat de sărurile de hidroxilamoniu atît pentru întrebuințările lor în cercetarea științifică, ca reactivi funcționali specific grupelor carbonilice, cît și pentru alte scopuri tehnice, cum ar fi: materie primă pentru industria chimico-farmaceutică, pentru sinteza unor medicamente, ca nitrofuranul, CFOG etc.; conservant în industria piscicolă ($1^0/_{00}$ clorhidrat de hidroxilamoniu menține peștele proaspăt minimum două săptămîni); ca revelator pentru fotografia în culori (sulfatul de hidroxilamoniu).

La scară industrială sărurile de hidroxilamoniu se mai fabrică și în prezent prin vechiul procedeu Raschig, căruia i s-au adus în decursul timpului numeroase îmbunătățiri.

Cu toate acestea, în ultimul timp sînt cunoscute și alte procedee, ca reducerea electrolitică sau catalitică a acidului azotic și a vaporilor nitroși, precum și hidroliza acidă a nitroparafinelor.

În toate aceste procedee rezultă însă numai soluții foarte diluate mai mult sau mai puțin pure. Acest inconvenient a fost înlăturat prin hidroliza acidă a nitroalcanilor, cînd se obține ca produs secundar acidul alifatic corespunzător, cu un atom de carbon mai puțin.

În această lucrare s-a urmărit obținerea sărurilor de hidroxilamoniu pure din produsul tehnic, soluție de sulfat de hidroxilamoniu 10%, intermediar la fabricarea caprolactamei prin intermediul unei oxime ușor accesibile, ușor de purificat și de hidrolizat.

Prin hidroliza acidă se pot obține atît clorhidratul, cît și sulfatul de hidroxilamoniu [3—8].

Pe baza studiilor cinetice ale lui P o g g i [9] privind obținerea și hidroliza oximelor, s-a ales ca fiind cea mai avantajoasă, acetonoxima (fig. 1).

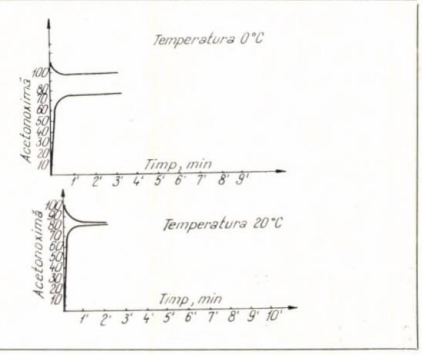


Fig. 1.

Din pantele acestor curbe se poate trage concluzia că atît oximarea acetonei, cît și hidroliza acetonoximei au loc aproape instantaneu [10], ceea ce poate constitui premisele unui procedeu industrial continuu.

Viteza de oximare a acetonei este puternic accelerată de concentrația ionilor $OH^{\ominus}$ și de temperatură, fiind preferabil un pH > 7 [6, 7, 10]:

$$CH_3 \cdot CO \cdot CH_3 + [\overset{\oplus}{N}H_3OH] \rightleftarrows H_2O + (CH_3)_2C{=}NOH + H^{\oplus} \quad (1)$$

Reacția fiind reversibilă, deplasarea echilibrului spre dreapta se realizează prin neutralizarea protonilor rezultați cu $OH^{\ominus}$, folosind drept agenți alcalini NaOH [2] NH_3, $[NH_4]OH$ etc. [11].

Pentru aceasta s-a preferat amoniacul, iar în eventualitatea punerii la punct a unui procedeu continuu, hidroxidul de amoniu 25%.

Avantajul ridicat de această alegere constă într-o valorificare maximă a materiilor prime, nerezultînd decît deșeuri valorificabile.

Pentru a se exclude contaminarea produsului finit cu săruri de amoniu, se limitează pH-ul reacției de oximare la 6,5—7.

Acetonoxima obținută după procedeul propus [11] se izolează direct din mediul de reacție încă în stare topită, prin salifiere, urmată de cristalizare și centrifugare.

Prin hidroliza acetonoximei cu acid clorhidric sau sulfuric se obține direct clorhidratul, respectiv sulfatul de hidroxilamoniu [12].

Acetona rezultată din acest proces reversibil poate fi recuperată și reciclată. În cazul hidrolizei acetonoximei cu acid sulfuric, prin deshidratarea avansată și rectificarea acetonei, se poate obține ca produs secundar, acetonă de uz spectral sau cromatografic.

Reacția 1 însă în realitate nu reprezintă decît reacția principală de hidroliză a acetonoximei. Paralel cu aceasta au loc reacțiile de descompunere a ionului hidroxilamoniu, care au ca efect practic micșorarea randamentelor în produse finite.

Din datele din literatură se știe că hidroxilamina în soluții apoase atît în condiții de prototropie, cît și în condiții de anionotropie suferă unele descompuneri, care duc în final la micșorarea randamentului.

În condiții de prototropie mecanismul acestor descompuneri ar fi următorul:

$$2NH_2OH \xrightarrow[H_2O]{} HONHNH_2 \xrightarrow[H_2O]{NH_2OH} HON(NH_2)_2 \quad (2)$$

$$2H^{\oplus} + HON(NH_2)_2 \xrightarrow{H_2O} HNO_2 + 2[\overset{\oplus}{N}H_4] \quad (3)$$

$$2HNO_2 + 2[\overset{\oplus}{N}H_3H_2O] \xrightarrow{N_2O} + 4H_2O + 2H^{\oplus} \quad (4)$$

Remarca lui T a f e l [1], că sărurile de hidroxilamoniu în prezență de acid sulfuric de 30% se descompun la 100°C cu explozie, a atras atenția asupra faptului că mecanismul arătat este incomplet și că cel puțin în prezența acidului sulfuric reacția

aceasta ar putea fi puțin mai complicată, așa cum s-a dovedit în cursul cercetărilor efectuate.

În condiții de anionotropie se formează nitriți ca urmare a participării în mod preponderent a reacției:

$$^{\ominus}OH + HON(NH_2)_2 \rightarrow NO_2^{\ominus} + 2NH_3 \qquad (5)$$

În prezența amoniacului sau a hidroxidului de amoniu, ca urmare a instabilității azotitului de amoniu, se obțin N_2 și H_2O ca unice produse ale descompunerii. Chiar și la descompunerea termică a sărurilor de hidroxilamoniu se trece prin aceleași stadii.

Interpretarea rezultatelor

În acest caz, echilibrul hidrolitic al acetonoximei în prezența acidului sulfuric la reflux se stabilește în 20 min, după K a n a m e și colab. [12], la maximum 63%, iar la 21,5°C la maximum 43%. Dacă se adaugă un exces de 2 moli la % H_2SO_4 și se distilă acetona pe măsură ce se formează, atunci echilibru hidrolitic se poate deplasa pînă la 96%.

Sulfatul acid de hidroxil amoniu se convertește în sulfat neutru prin tratare cu alcool metilic la 50—55°C, cînd substanța precipită aproape cantitativ.

Înainte de a stabili modul de lucru în forma sa finală, s-a determinat temperatura critică de explozie a amestecului acetonoximă — acid sulfuric.

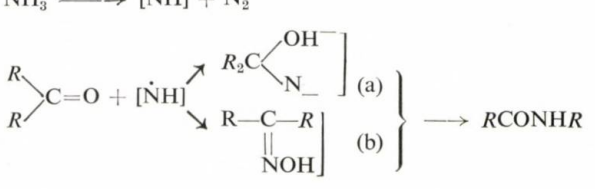
S-a constatat că aceasta este cuprinsă între 200 și 210°C, și în funcție de aceasta s-a ales ca temperatură de lucru 100°C. S-au impus, așa dar, diluarea acidului sulfuric cu apă distilată și limitarea sa aproape la cantitatea strict necesară.

În afara acestor condiții se mai prezintă o serie de probleme de natură teoretică care afectează randamentele reacției și, care, deci, trebuie să fie minimalizate.

Identificarea printre produsele de reacție a metilaminei acidului acetic, a metilacetamidei, a dimetiltetrazolului și a acidului azothidric a dus la concluzia că, paralel cu reacția de hidroliză a acetonoximei și a reacțiilor de descompunere a ionului $[\overset{\oplus}{N}H_3OH]$, în condiții de prototropie, lucrurile se complică prin participarea unei reacții Schmidt.

Prezența acidului azothidric și a dimetiltetrazolului ca produs secundar, precum și faptul că, în condițiile de lucru date nu este posibilă transpoziția Beckmann pledează în mod hotărît pentru participarea reacției Schmidt.

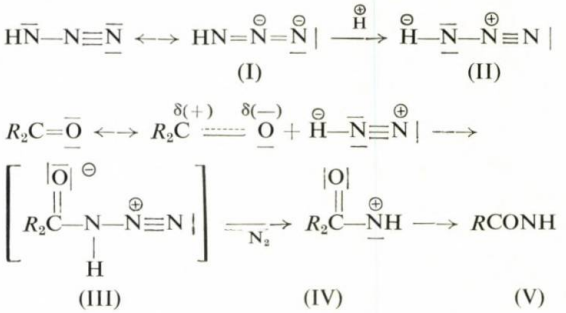
Formarea tuturor acestor produse identificate este explicată de Schmidt în modul următor: acidul azothidric, în prezența unui acid mineral puternic, se descompune într-un radical imidic $[\dot{N}H]$, care se adiționează la gruparea carbonil și căruia îi urmează fie o rearanjare directă (a), fie o transpunere a oximei intermediar formate (b) [13—18]:



O l i v a r i M a n d a l a a propus un mecanism implicînd adiția acidului azothidric la gruparea carbonilică [19].

H u r d [20] și apoi B r i g g s și L i t t l e t o n [21] au adus în sprijinul variantei (a) următorul mecanism:

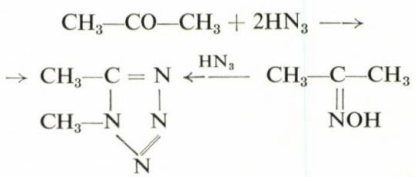
Acidul azothidric (I) este activat de către H_2SO_4 în forma (II) care se adiționează la gruparea carbonil, dînd naștere la produsul (III). Aductul de tranziție (III) prin eliminare de azot dă naștere la derivatul (IV) instabil, care ar trece în amida (V), conform schemei transpoziției B e c k m a n n.



După același mecanism se poate explica formarea aminelor din acizi prin reacția S c h m i d t:

$$R\text{COOH} + HN_3 \xrightarrow{H_2SO_4} RNH_2 + CO_2 + N_2$$

Formarea dimetiltetrazolului se poate explica prin acțiunea acidului azothidric asupra intermediarului (IV) înainte ca transpoziția să aibă loc [14, 22]:



În acest proces complex de hidroliză, acidul azothidric nu se poate forma decît prin acțiunea protoxidului de azot asupra diamidei acidului nitrozilic:

$$H_2O + HON(NH_2)_2 \longrightarrow 2H_2O + N_3H + N_2 \qquad (6)$$

În acest fel s-a adus o completare mecanismului de descompunere a ionului de hidroxilamoniu în condiții de prototropie prin reacția (6). Așadar, în condiții de prototropie, ionul de hidroxilamoniu poate suferi o serie de degradări, care sînt cauza produselor secundare menționate și care contribuie la diminuarea randamentului în produsul finit scontat, clorhidratul sau sulfatul de hidroxilamoniu.

În rezumat, imaginea generală a acestui mecanism de descompunere s-ar rezuma în modul următor:

$$2NH_2OH \xrightarrow[H_2O]{} HONHNH_2 \qquad (7)$$

$$HONH{-}NH_2 + NH_2OH \xrightarrow[H_2O]{} HON(NH_2)_2 \qquad (8)$$

$$2x^{m\ominus} + mHON(NH_2)_2 \xrightarrow{mH_2O} mHONO + 2[NH_4]_mX^{m\ominus} \qquad (9)$$

$$HONO + 1/m[\overset{\oplus}{N}H_3OH]_mX^{m\ominus} \longrightarrow \rightarrow N_2O + 1/m\,H_mX^{m\ominus} + 2H_2O \qquad (10)$$

$$N_2O + HON(NH_2)_2 \longrightarrow 2H_2O + N_2 + N_3H \qquad (11)$$

Acidul azothidric astfel generat este răspunzător nu numai de exploziile pe care le poate genera sărurile de hidroxilamoniu atunci cînd sînt încălzite cu acid sulfuric, ci și de reacția Schmidt pe care o declanșează.

Așadar va trebui împiedicată sau minimalizată reacția (11), pentru a evita pericolul de explozie și participarea acestei reacții.

Dacă se ține seama că reacția de hidroliză a acetonoximei este reversibilă, atunci pentru deplasarea echilibrului spre hidroliză se impune ca acetona să fie scoasă din sistem pe măsura formării sale, prin distilare. Cum și acidul azothidric distilă o dată cu acetona, se ajunge pe această cale dintr-o dată la rezultatul scontat.

În consecință, pentru obținerea sulfatului de hidroxilamoniu, condițiile de lucru au cerut o instalație mai pretențioasă, prezentată schematic în figura 2.

Se punea așadar problema eficienței coloanei, care să permită separarea acetonei din amestecul de vapori de apă și acetonoximă.

Pentru aceasta s-a folosit metoda grafică de calcul a lui McCabie-Thiele plecîndu-se de la curba de stare vapori lichid pentru amestecul binar acetonă-apă, această aproximație neconstituind o eroare prea mare deoarece azeotropul acetonoximă-apă fierbe la 93°C.

Ca măsură de prevedere s-a luat o coloană a cărei eficiență să fie cu 4—5 t.t. mai mult decît rezultatele obținute din calcul. S-a ales ca rație de reflux 1:8—1:10, în scopul utilizării acetonei recuperate ca solvent de o înaltă puritate.

Din calcul reiese că eficiența minimă a coloanei trebuie să fie de 10 t.t. Dacă se consideră însă puterea de separare a unui taler teoretic doar de 60% din teorie, atunci ar rezulta că 16 t.t. sînt suficiente pentru realizarea scopului propus. În practică s-a folosit o coloană de 20 t.t. pentru motivul prezentat.

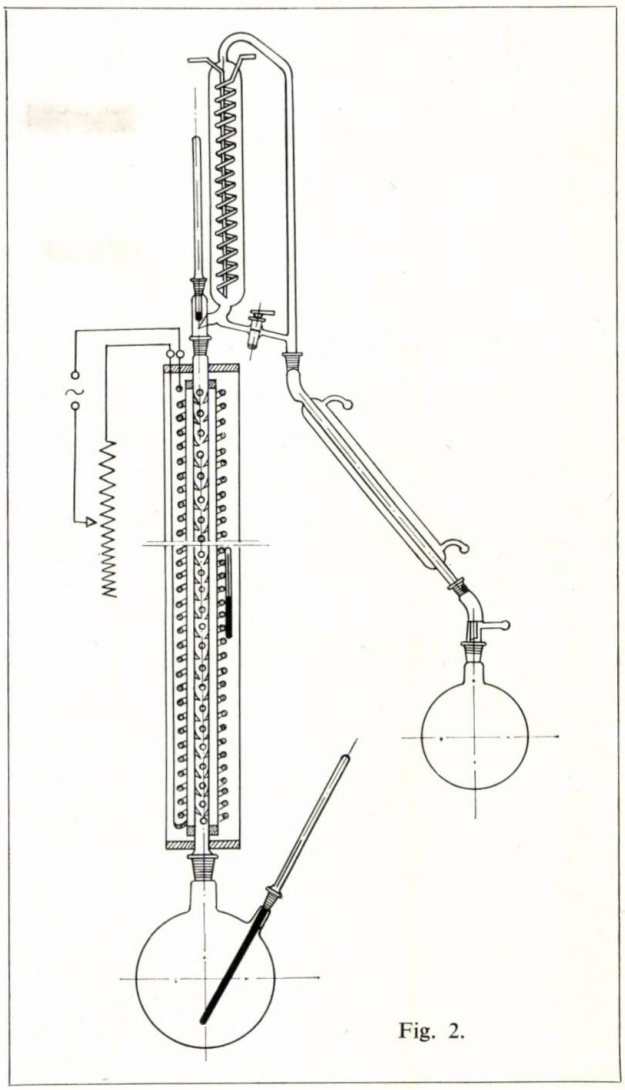


Fig. 2.

PARTEA EXPERIMENTALĂ

Obținerea acetonoximei

Varianta I

Într-un balon de sulfonare de 6 l prevăzut cu trei gîturi cu șlif normalizat, și echipat cu agitator KPG, plasat pe gîtul central al acestuia, refrigerent ascendent și tub de barbotare se introduc 2 690 ml soluție tehnică de sulfat de hidroxilamină 10% și 300 ml acetonă tehnică (raportul molar 1:1,28).

Se dă drumul agitatorului, încălzirii și, concomitent cu aceasta, se începe barbotarea unui curent de NH_3 nu prea energic pentru a se evita antrenarea acetonei într-o proporție prea mare de către gazul care se degajă.

Acetonoxima se separă sub formă de strat uleios care plutește deasupra mediului de reacție și care prin răcire cristalizează. Se colectează acetonoxima și se esorează. Se obțin 223 g (randamentul 93,9% din teorie p.t. = 61°C).

Prin extracția cu eter a apelor-mamă și prelucrarea adecuată se mai obțin încă 16 g de acetonoximă.

Umiditatea acetonoximei astfel obținute nu depășește 1,8—1,9%.

Dacă se ține seama de volumul lichidului, concentrația acetonoximei în apele-mamă este neglijabilă din punct de vedere tehnic. Acetonoxima astfel obținută poate fi supusă hidrolizei fără nici o altă purificare.

Varianta a II-a

Pentru a permite realizarea unui procedeu de obținere a acetonoximei în flux continuu, s-a căutat înlocuirea NH_3 gazos cu NH_4OH 25%. În felul acesta se reduce în mod simțitor timpul de reacție și se micșorează cantitatea de acetonă. În schimb, pentru a limita solubilitatea acetonoximei în H_2O se va mări densitatea mediului prin adaos de $(NH_4)_2SO_4$.

Într-un vas de reacție de 32 l capacitate prevăzut cu agitator mecanic, serpentină de încălzire, termometru, pîlnie de picurare, refrigerent ascendent și robinet de golire la fund, se introduc 10,234 l soluție tehnică de sulfat de hidroxilamină 10%, 0,935 kg sulfat de amoniu tehnic și 1,175 l acetonă tehnică (raport molar 1: 1,15).

Se dă drumul încălzirii și în momentul în care se realizează un slab reflux se adaugă în vînă subțire și agitare energică 3,5 l sol. NH_4OH 25%.

Refluxarea durează 30 min, în care timp temperatura lichidului nu depășește 90°C. Se răcește mediul de reacție prin introducere de apă rece prin serpen-

tină. Într-un sfert de oră temperatura coboară la 59—60°C.

Se oprește acum agitarea și circulația apei de răcire și după ce se separă cele două faze lichide cît mai bine se decantează acetonoxima în stare topită de soluția de sulfat de amoniu.

Acetonoxima bine separată de apele-mamă se lasă să se cristalizeze după care urmează centrifugarea. Se obțin 840 g produs finit, conținînd încă 0,7% H_2O (randamentul 84,4%, din teorie).

Pentru scara redusă de fabricare a reactivilor pierderile de 6,1% acetonoximă sînt fără importanță. Recuperarea, totuși, s-a făcut prin extracție cu eter, în scopul stabilirii pierderilor. Acetonoxima se prezintă sub formă de cristale incolore, cu mare tensiune de valori, ușor sublimabilă, p.t. = 61°C, foarte solubilă în H_2O și solvenți organici, ușor antrenabilă cu vapori.

Obținerea clorhidratului de hidroxilamoniu

Acetonoxima astfel obținută se hidrolizează cu soluție de HCl p.a. conccentrație 36%.

Pentru aceasta, 223 g acetonoximă se dizolvă într-un litru de H_2O distilată, se adaugă apoi 820 ml HCl p.a. de 36% și se refluxează timp de 30 min într-o instalație adecuată, avînd îmbinări prin schlief, după care se trece la concentrarea soluției prin distilare.

Concentrarea se continuă pînă ce soluția din balon începe să se cristalizeze.

Concentratul se trece într-un pahar Berzelius și se lasă să se răcească la 40—50°C. Cristalele obținute se filtrează printr-o frită 21 G1 și se spală la nevoie cu cîțiva ml soluție de HCl 36% p. a. Cristalele bine esorate se usucă în exicatorul de vacuum pe NaOH.

Prin concentrarea și prelucrarea corespunzătoare a apelor-mamă se obțin, în final, 158,5 g clorhidrat de hidroxilamoniu (randament 71,08%, din teorie).

Recristalizarea clorhidratului de hidroxilamoniu se face din apă distilată, reprezentînd dcar 50% din greutatea substanței brute.

Obținerea sulfatului de hidroxilamoniu

În balonul I se introduc 73 g acetonoximă, peste care se adaugă dintr-o dată o soluție conținînd 27 ml H_2SO_4 în 100 ml H_2O distilată, în scopul menținerii temperaturii mediului de reacție la 100°C.

De asemenea, în balon se introduc cîteva grăunțe de piatră ponce, se atașează la coloană de distilare gata pregătită cu toate anexele ei și se pornește încălzirea cu flacără directă. Se aduce mai întîi coloana în regim, reglîndu-se încălzirea coloanei de așa manieră, încît să funcționeze în condiții adiabatice. După menținerea subreflux total timp de o oră se reglează rația de reflux și se trece în mod sistematic la colectarea acetonei. Mersul hidrolizei se urmărește prin măsurarea cantității de acetonă distilată. Cînd s-au colectat 63 ml acetonă, s-a considerat hidroliza terminată, iar hidrolizatul s-a concentrat în vacuum, balonul încălzindu-se pe o baie de apă.

Concentrarea se face pînă se obține un terci cristalin. După răcire cristalele de sulfat de hidroxilamoniu se reiau cu cîțiva ml de CH_3OH. Se esorează pe o pîlnie Büchnner la trompa de apă. Se obțin 63,2 g produs pur (randamentul 77,09%).

Prin recristalizare se obține produsul corespunzător calității p.a. 63,2 g. Sulfatul de hidroxilamoniu pur obținut se dizolvă în 50 ml H_2O distilată și se filtrează printr-un filtru plisat, și cînd soluția a atins temperatura de 45—50°C se adaugă sub agitare CH_3OH. Sulfatul de hidroxilamoniu precipită sub formă cristalină aproape complet. Se lasă totuși să se răcească soluția la temperatura camerei și se esorează la trompa de apă. Se obțin, după uscare la 80°C, circa 57 g produs finit, care corespunde întru-totul limitelor de puritate impuse de normele internaționale de calitate (randamentul de cristalizare 95,3%).

Concluzii

În lucrarea de față sînt descrise procedeele de obținere a clorhidratului și a sulfatului de hidroxilamoniu de calitate reactiv.

În afara stabilirii condițiilor de lucru, pentru obținerea lor s-au adus și unele contribuții teoretice în ceea ce privește mecanismul complex de hidroliză a acetonoximei.

Cu această ocazie s-a lămurit cauza exploziilor legate de hidroliza cu H_2SO_4 a acetonoximei și înlăturarea lor, făcînd ca fabricația acestui reactiv prețios să se facă în condiții de deplină siguranță.

Prin decelarea printre produsele de reacție a hidrolizei cu H_2SO_4 a acetonoximei, ca: CH_3NH_2, CH_3COOH, $CH_3CONHCH_3$ și a dimetiltetrazolului, s-a adus pentru prima oară o dovadă că la diminuarea randamentelor în produs finit contribuie într-o oarecare măsură reacția Schmidt declanșată de NH_3 rezultat din degradarea ionului de hidroxil amoniu în condiții de prototropie.

În felul acesta s-a dus în mod direct o completare la mecanismul descompunerii sărurilor de hidroxilamoniu în condiții de prototropie.

Bibliografie

1. Gmelnis Handbuch der anorganischen Chemie, Ed. 8-a Syst. nr. 23, Lieferung, **2**, 1936. Verlag Chemie, G.m.b.H. Berlin, p. 269—570.
2. Paucescu, St. și Raicu, P. Comunicările Sesiunii științifice a ICCF, iulie 1968.
3. Gilamn Blatt Organic Synthesis col. **1**, 318 John Willey & Sons Inc. New York; Chapmann & Hall Limited London.
4. * * * I. G. Farbenindustrie DRP 727108, 1939.
5. * * * DBP. BASF 900213, 1951.
6. * * * JE Wynfield Rhodes. În: J. Chem. Soc., 1934, p. 324.
7. Francisconi, L. și Milesi, A. În: Gazz. **31**, nr. 1, 1902, p. 425—428.
8. Conant, J. B. și Bratlett, P. D. În: J. Am. Chem. Soc., **54**, 1932, p. 2 886.
9. Poggi, R. În: Gazz. **77**, 1947, p. 539.
10. Prati, U. În: Gazz. **24**, 1894, p. 310.
11. Păucescu, St. D. Brevet nr. 57753.
12. Kaname, H. și Tone, H. Siougi Kenkiusko Neupo nr. 2, 1952; p. 36—40, C.A. **51**, 1957, p. 10 368.
13. Adams, R. Organic reactions John Willey & Sons Inc., New York, London, Chapman & Hall Limited, 1947.
14. Schmidt. În: Acta Acad. Aboensis Math. et Phys (2), **38**, 1924; C.A., **19**, 1925, p. 3 248; B **57**, 1924, p. 704.
15. Schmidt. În: Z. Angew. Chem. **36**, 1923, p. 511.
16. * * * DRP 427856 Frdl **15**, 1928, p. 221.
17. * * * USP 1564631; C.A. **20**, 1926, p. 423.
18. Schmidt În: B, **58**, 1925, p. 2 413.
19. Olivari, M. În: Gazz. Chim. Ital., **55**, 1925, p. 271.
20. Hurd. În: Gilamn's Organic Chemistry, **I**, Ed. Ia John Willey & Sons 1938, p. 299.
21. Briggs și Littleton. În: J. Chem. Soc., 1943, p. 421.
22. * * * DRP 439041 Frdl **15**, 1930, p. 333.
    USP 1599493: C.A. **24**, 1926, p. 3 460.

Victoria Preda și Alexandra Corina

OBȚINEREA CRIOLITEI DIN ACID FLUOSILICIC

Dezvoltarea industriei de aluminiu în țara noastră a dus la necesitatea fabricării produselor auxiliare, ca: fluorură de aluminiu și criolit.

O dată cu această producție de aluminiu crește și necesarul de criolit la 3 000 t/an și fluorură de aluminiu la 9 000 t/an pînă în 1975.

Cum rezervele de criolit natural sînt de mult depășite, rămîn surse de fluor, fluorina și fluorapatita.

Aproximativ jumătate din producția de fluorină (peste 1 mil. t/an) fiind utilizată pentru prepararea acidului fluorhidric, iar restul în industria de fier, oțel, aluminiu și ceramică, arată că rezervele mondiale ajung aproape 150 ani.

Creșterea vitezei de producție a acestora mărește cererea de compuși de fluor, ceea ce a făcut necesară cercetarea extracției economice a compușilor de fluor din fluorapatită.

Fluorina, materia primă obișnuită pentru obținerea acestora, în țara noastră fiind importată, s-a pus problema utilizării în acest scop a fluorului degajat din rocile fosfatice, în procesul de obținere a îngrășămintelor.

Rezervele mondiale de fluorapatită de aproximativ 50 000 mil. t, cu un surplus de producție de 50 mil. t/an față de capacitatea de producție a îngrășămintelor, face potrivită dezvoltarea utilizării fluorapatitei cu sursă de fluor, posibilitățile de cercetare fiind inepuizabile.

Procedeul obișnuit pentru fabricarea criolitei se bazează pe tratarea acidului fluorhidric cu aluminat de sodiu:

$$12HF + Al_2O_3 + 6NaOH \rightarrow 2Na_3AlF_6 + 6H_2O$$

care poate utiliza în loc de HF și NH_4F sau HBF_4.

Pentru utilizarea acidului fluosilicic în acest scop s-au cercetat numeroase metode, dintre care unele mai avansate, utilizarea uneia sau a alteia dintre metode depinzînd de puritatea acidului fluosilicic, respectiv de proveniența lui.

Procedeul alcalin în care acidul fluosilicic este tratat cu NaCl cu formare de fluosilicat de sodiu. Acesta, în reacția cu Na_2CO_3 și spălarea reziduului cu apă, trece în soluție sub formă de NaF, care reacționează cu *m* aluminatul de sodiu și duce la formarea criolitei.

$$H_2SiF_6 + 2NaCl \rightarrow Na_2SiF_6 + 2HCl$$

$$Na_2SiF_6 + 4Na_2CO_3 + 2H_2O \rightarrow 6NaF + SiO_2 + 4NaHCO_3$$

$$6NaF + 4NaHCO_3 + NaAlO_2 \xrightarrow{CO_2} Na_3AlF_6 + 4Na_2CO_3 + 2H_2O.$$

Soluția-mamă de la prepararea criolitei conținînd Na_2CO_3 este recirculată la descompunerea fluosilicatului de sodiu la NaF.

Procedeul amoniacal, prevede amonizarea acidului fluosilicic la *p*H 9 cu formare de NH_4F și SiO_2. Soluția de NH_4F este tratată cu *o*-aluminat de sodiu și formează criolit, punînd în libertate amoniac, care este recuperat.

$$H_2SiF_6 + 6NH_3 + 2H_2O \rightarrow 6NH_4F + SiO_2$$

$$6NH_4F + Na_3AlO_3 \rightarrow Na_3AlF_6 + 6NH_3 + 3H_2O$$

Unele scheme propun separarea Na_2SiF_6 realizînd astfel eliminarea impurităților din acidul fluosilicic și descompunerea fluosilicatului format cu amoniac:

$$Na_2SiF_6 + 4NH_3 + 3H_2O \rightarrow 4NH_4F + 2NaF + H_3SiO_3 .$$

Deși în sistemul ternar NH_4F—NaF—H_2O, solubilitatea fluorurii de sodiu este redusă, totuși datorită solubilității ridicate a NH_4F, o bună parte din fluorul conținut în fluosilicat poate fi obținut sub forma unei soluții concentrate. Din soluția concentrată de NH_4F se poate precipita NaF cu clorură de sodiu:

$$4NH_4F + 4NaCl \rightarrow 4NaF + 4NH_4Cl$$

Amoniacul poate fi pus în libertate prin fierberea soluției de NH_4Cl cu var, putînd fi valorificat pentru descompunerea altor șarje de fluosilicat de sodiu.

$$4NH_4Cl + 2Ca(OH)_2 \rightarrow 2CaCl_2 + 4NH_3 + 4H_2O$$

În funcție de cantitatea de apă introdusă în sistem, precipitatul format de H_2SiO_3 și NaF conține cantități variabile de NaF solidă, sau poate fi recuperată prin spălări cu apă.

Suspensia de NaF solidă amestecată cu soluții de NaF se prelucrează la criolit:

$$4NaF + 2NaF_{soluție} + Na_3AlO_3 + 3CO_2 \rightarrow Na_3AlF_6 + 3Na_2CO_3.$$

Astfel, soluția-mamă de la criolit este de trei ori mai concentrată în Na_2CO_3 decît în cazul obținerii NaF din Na_2SiF_6 și Na_2CO_3.

Soluția de NaF și NH_4F obținută la atacul Na_2SiF_6 cu amoniac, prin tratare cu *m* aluminat de sodiu, poate forma criolit, amoniacul eliberat recuperîndu-se din soluția-mamă.

$$2NaF + 4NH_4F + NaAlO_2 \rightarrow Na_3AlF_6 + 4NH_3 + 2H_2O$$

Un alt mod de tratare cu NH_4F cu scopul obținerii criolitei este cu sulfat de amoniu:

$$12NH_4F + Al_2(SO_4)_3 \rightarrow 2(NH_4)_3AlF_6 + 3(NH_4)_2SO_4$$

$(NH_4)_3AlF_6$ încălzit, formează AlF_3, sau tratat cu NaCl formează criolit.

Cel mai des întîlnit procedeu de obținere a criolitului este procedeul acid, prin reacția soluției de NaF cu soluții de AlF_3.

$$H_2SiF_6 + 2Al(OH)_3 \rightarrow 2AlF_3 + 4H_2O + SiO_2$$

$$Na_2SiF_6 + 4Na_2CO_3 + 2H_2O \rightarrow 6NaF + SiO_2 + 4NaHCO_3$$

$$4NaHCO_3 \rightarrow 2Na_2CO_3 + 2CO_2 + H_2O$$

Prima condiție a aplicării acestui procedeu este puritatea acidului fluosilicic utilizat.

Utilizarea criolitei în industria de aluminiu impune anumite condiții de puritate, și anume:

Al 11—13%	Fe 0,06%
F 50—53%	SO_4 0,2%
P_2O_5 0,01%	SiO_2 0,2—0,3%

Realizarea acestor caracteristici depinde de puritatea materiei prime, acidul fluosilicic.

Acidul fluosilicic poate fi mai pur și mai puțin pur, după proveniență, respectiv din industria de superfosfat sau acid fosforic.

În tabela 1 se dau condițiile de puritate ale acidului fluosilicic corespunzător pentru utilizarea produselor în industria de aluminiu, în comparație cu acidul fluosilicic obținut curent în industria de superfosfat și acid fosforic.

Tabela 1

COMPOZIȚIA ACIDULUI FLUOSILICIC PROVENIT DIN INDUSTRIA DE ÎNGRĂȘĂMINTE

Proveniența	Teoretic, g/l	Superfosfat, g/l	Acid fosforic, g/l
HF	5	2,6	1,2
H_2SiF_6	180,0	182,0	190,0
P_2O_5	0,15	0,1—0,4	3,75
Fe_2O_3	0,25	0,03	0,06
SO_4	0,25	0,25	0,25

Rezultă că acidul fluosilicic provenit de la concentrarea acidului fosforic nu se încadrează în condițiile de puritate impuse privitor la conținutul de P_2O_5 și el trebuie purificat în prealabil sau aplicată o tehnologie de fabricație pentru obținerea criolitei în fluxul căreia există această posibilitate de eliminare a P_2O_5.

Dezvoltarea intensă a industriei de îngrășăminte complexe și superfosfat concentrat în detrimentul superfosfatului simplu duce la creșterea producției de acid fosforic concentrat, deci de acid fluosilicic provenit de la concentrarea acidului fosforic, impurificat cu P_2O_5.

Dintre procedeele de fabricare a criolitei din acid fluosilicic cu P_2O_5 arătate pot fi luate în considerare:

— procedeul amoniacal cu prelucrări speciale pentru separarea P_2O_5 înainte de precipitarea criolitei.

— toate procedeele care prevăd în schema lor faza de fluosilicat de sodiu.

S-au experimentat în laborator două procedee: procedeul amoniacal și alcalin, primul prezentînd

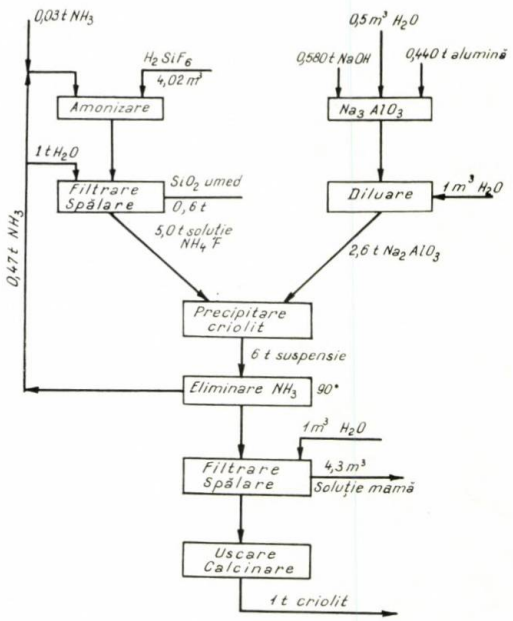


Fig. 1. Schema tehnologică — procedeul amoniacal.

avantaje economice, deoarece lucrează în soluții concentrate în fluor, al doilea asigurînd un conținut mic de P_2O_5 în produsul finit.

În procedeul amoniacal (schema 1) s-a utilizat ca materie primă acidul fluosilicic cu 190 g/l H_2SiF_6 și 3,75 g/l P_2O_5 care a fost amonizat cu amoniac gaz într-un vas de sticlă, prin intermediul unui rotametru, sub agitare, pierderile de amoniac fiind colectate într-o soluție de acid sulfuric. *p*H-ul soluției a fost determinat cu un *p*H-metru.

Compoziția soluției la diferite *p*H-uri, precum și viteza de filtrare a suspensiei de SiO_2 eliberată sînt date în tabela 2, de unde rezultă că numai la *p*H 9,1, 96% din F se găsește sub formă de NH_4F fără să se constate în soluție prezența amoniacului liber. Viteza de filtrare a SiO_2 crește brusc la *p*H = 7 de la 48 kg/m²h la 440 kg/m²h.

Viteza de amonizare a fost variată între 50, 100 și 150 m³/m²h constatîndu-se pierderi de amoniac de 0,03%, 0,3% și 4%, considerîndu-se viteza de amoni-

Tabela 2

AMONIZAREA ACIDULUI FLUOSILICIC LA DIFERITE *p*H-uri

*p*H	Viteza filtrare, kg/m²h	NH_3, g/l	SiO_2, g/l	Randament de transformare H_2SiF_6/NH_3F
1	48	29	48,1	20
3	48	29,8	46,2	22
4	48	31,5	46,1	22
5	48	32,4	45,6	23
6	220	42,0	38,1	40
7	440	47,5	33,3	45
8	440	70,1	12,1	80
8,2	440	88	9,5	86
8,6	440	92	4,9	92
9,1	440	96	2,4	96
9,5	440	99	2,4	96

zare optimă de 100 m^3/m^2h, viteză ce a permis menținerea unei temperaturi a soluției de 30°C.

Turta de SiO_2 obținută a fost spălată cu soluții de spălare recirculate și cu apă pînă la un conținut de 2,1% F (1,7% din F inițial) fluorul din soluția de spălare reprezentînd 18% din F inițial.

S-a obținut astfel un randament în NH_4F de 94%, soluția a avut o concentrație de 200 g/l NH_4F și 4 g/l $(NH_4)_2SiF_6$.

Această soluție a fost utilizată la precipitarea criolitei prin alimentare concomitentă cu soluția de ortoaluminat de sodiu. Temperatura în timpul alimentării s-a menținut la 90—100°C.

Pentru un timp de retenție de 60 min la 100°C, s-a obținut criolit cu un raport F/Al care se încadrează în norme și 95% din amoniac se degajă fiind recuperat fie pentru captarea SiF_4, fie pentru amonizarea H_2SiF_6.

Criolitul obținut s-a filtrat la cald cu o viteză de 48 kg/m^3h, s-a spălat, uscat și calcinat, obținînd un criolit cu 52% F, 13,2% Al și 0,06% P_2O_5.

Acest criolit, cu un conținut de 0,06% P_2O_5 nu corespunde pentru producția de aluminiu. De aceea s-a căutat evitarea acestei impurități în criolit.

Dintre procedeele descrise în literatură în acest scop amintim:

— Se reduce *p*H-ul soluției de NH_4F cu H_2SO_4 de la *p*H = 9 la *p*H = 6 înainte de precipitarea criolitei. În încercările efectuate de autori consumul de H_2SO_4 a fost de 0,130 t/t criolit, conținutul de P_2O_5 în criolit rămînînd mare.

— Utilizarea unui procent de 90% Al și Na la precipitarea criolitei, cînd, totuși, conținutul de P_2O_5 în criolit a rămas mare.

— Amestecarea soluțiilor de aluminat de sodiu și fluorură de amoniu fierbinți, cu scăderea ulterioară a *p*H-ului la 9 cu CO_2.

— Un procedeu brevetat de curînd propune ca soluția de NH_4F la *p*H 9 să fie amonizată pînă la *p*H 13 la temperatura de 20°C, cînd are loc cristalizarea fosfatului neutru de amoniu a cărui solubilitate este aproape nulă la această temperatură. Incercările efectuate au verificat aceasta, însă consumul de amoniac este foarte mare, ridicarea *p*H-ului de la 10,5 la 13 fiind foarte înceată.

— Precipitarea fluoaluminatului de amoniu cu sulfat de amoniu 90—95% la *p*H 4—5. Acesta este tratat ulterior cu NaCl pentru precipitarea criolitei.

Un procedeu care prevede purificarea de P_2O_5 înaintea precipitării criolitului constă în:

— amonizarea acidului fluosilicic la *p*H 6,5—7 cu filtrarea SiO_2 format;

Tabela 3

PRECIPITAREA P_2O_5 DIN ACIDUL FLUOSILICIC CU OXID DE ZINC

*p*H	Inițial		5	6	7	8	9
Compoziția H_2SiF_6	P_2O_5, g/l	3,5	0,6	0,04	0,24	2,9	3,5
	Zn, g/l	3,4	0,8	0,5	1,0	1,5	2,8

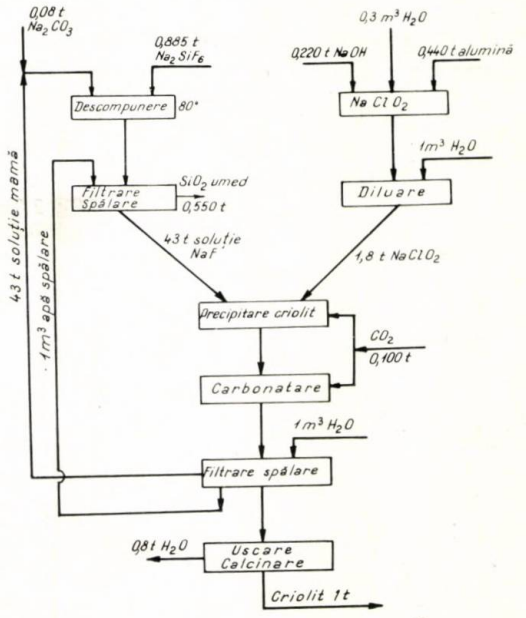


Fig. 2. Schema tehnologică — procedeul alcalin.

— tratarea soluției cu ZnO stoichiometric pentru P_2O_5 și filtrarea fosfatului de zinc format;

— amonizarea soluției la *p*H 9,1 și filtrarea SiO_2;

— precipitarea criolitei.

Încercările de laborator asupra soluției de H_2SiF_6 cu 3,75 g/l P_2O_5 în care s-a adăugat ZnO corespunzător și amonizat prin analizarea soluției la diferite *p*H-uri (tabela 3) au arătat că respectarea *p*H-ului de precipitare a fosfatului de zinc este obligatorie, astfel ca aceasta să nu se redizolve.

Utilizarea soluției de fluorură de amoniu astfel purificate la obținerea criolitei a dus la un produs cu 0,01% P_2O_5, randamentul în fluor fiind de 92% cu un consum de ZnO 0,02% t/t criolit.

Al doilea procedeu experimentat la noi este procedeul alcalin ale cărui faze au fost arătate anterior și corespunde schemei 2.

Avantajul acestui procedeu constă în faptul că pentru obținerea criolitei se precipită în prealabil fluosilicatul de sodiu, fază în care conținutul de P_2O_5 este eliminat în soluție.

Astfel, fluosilicatul de sodiu obținut din acid fluosilicic cu 3,75 g/l P_2O_5, a avut un conținut de 0,02% P_2O_5, corespunzător pentru fabricarea criolitei.

În încercările noastre următoare am utilizat fluosilicat de sodiu astfel obținut, a cărui tehnologie este cunoscută.

S-au studiat:

— hidroliza fluosilicatului de sodiu cu carbonat de sodiu la fluorură de sodiu;

— precipitarea criolitei cu metaaluminat de sodiu;

— recircularea soluției-mame la hidroliza fluosilicatului de sodiu.

Reacția dintre fluosilicatul de sodiu și carbonatul de sodiu pentru a forma fluorura de sodiu este o reacție endotermă, care la temperatura obișnuită decurge încet.

Tabela 4

DESCOMPUNEREA FLUOSILICATULUI DE SODIU CU CARBONAT DE SODIU LA DIFERITE *p*H-URI

*p*H	Na_2CO_3, g/l	$NaHCO_3$, g/l	NaF, g/l
11	29,6	—	—
10	23,0	5,0	2,8
8,5	4,2	18,5	7,2
7,5	2,4	21,9	10,2
7,0	1,3	23,8	11,4
5,0	—	4,1	20,5
4,0	—	—	26,9

*p*H-ul la care are loc reacția de formare a NaF a fost determinat în laborator, tabela 4, din care se constată că;

— la *p*H mai mic de 7,5 începe descompunerea $NaHCO_3$;

— la *p*H 5—4 are loc descompunerea totală a $NaHCO_3$;

— la *p*H 7,5, raportul $NaHCO_3/Na_2CO_3$ este 10, cînd nu au loc descompuneri simțitoare a $NaHCO_3$, ceea ce înseamnă că scăderea *p*H-ului pînă la 7,5 în timpul reacției de descompunere a fluosilicatului de sodiu cu carbonat de sodiu la fluorura de sodiu nu influențează în rău formarea NaF.

Rezultă de aici că pentru pierderi cît mai mici de CO_2, deci, evitarea descompunerii bicarbonatului de sodiu, în vederea recirculării soluțiilor-mame de la criolit la descompunerea fluosilicatului de sodiu, se impune conducerea descompunerii fluosilicatului de sodiu după reacția:

$$Na_2SiF_6 + 4Na_2CO_3 \rightarrow 6NaF + SiO_2 + 4NaHCO_3$$

adică utilizarea a 4 moli carbonat de sodiu la 1 mol fluosilicat de sodiu *p*H-ul soluției în timpul descompunerii să fie de 7,8—8,2.

Tot pe linia utilizării soluțiilor-mame de la criolit la descompunerea fluosilicatului de sodiu, s-au utilizat soluții de carbonat de sodiu de concentrații 50 g/l.

În urma încercărilor de laborator, parametrii optimi stabiliți pentru obținerea soluției de fluorură de sodiu au fost:

Mod de alimentare	Soluția de Na_2CO_3, 2% exces peste stoichiometric, în care se introduce pulpa de Na_2SiF_6
*p*H	7,8—8,2
Temperatura reacției	80°
Timp reacție	30′
Timp decantare	30′
Apă spălare L/S	3:1
Temperatura spălare	25°
Viteza filtrare	55 kg/m²h
Randament transformare	92—94%

Utilizarea soluțiilor-mame de la precipitarea criolitei drept soluții de descompunere a fluosilicatului de sodiu permite descompunerea și solubilizarea într-o singură treaptă și spălarea turtei de SiO_2 cu cantități minime de apă.

Rezultatele a 5 cicluri de recirculare a aceleiași soluții de la descompunerea Na_2SiF_6 la precipitarea criolitei și soluția-mamă la descompunerea Na_2SiF_6, fără adaos din afară de Na_2CO_3, ci numai CO_2, au arătat un randament de descompunere de 93% după 30 min la 80°, timp de decantare 30′ (40 mm/min) și un consum de Na_2CO_3 2% datorită pierderilor mecanice și în produsele secundare.

Aceste rezultate sînt indicate în tabela 5 A.

Obținerea criolitei se bazează pe reacția soluției de fluorură de sodiu cu $NaAlO_2$, simultan cu barbotare de CO_2.

$$12NaF + 2Al_2O_3\ 1{,}1Na_2O + 8NaHCO_3 + 0{,}4CO_2 \rightarrow$$
$$\rightarrow 2Na_3AlF_6 + 8Na_2CO_3 + 0{,}4NaHCO_3 + 4H_2O$$

Conform acestei reacții bicarbonatul de sodiu format la descompunerea Na_2SiF_6 cu Na_2CO_3 se transformă în carbonat de sodiu.

Procesul de obținere a criolitei depinde de *p*H-ul soluției, deci de conținutul de bicarbonat, respectiv de raportul $NaHCO_3$: Na_2CO_3, din următoarele motive:

— în cazul unui exces de aluminat de sodiu, acesta hidrolizează cu formarea de hidroxid de aluminiu;

— distrugerea $NaHCO_3$ îngreuiază precipitarea criolitei. De aceea este necesară barbotarea de CO_2 care să lege NaOH sub formă de Na_2CO_3.

Legarea NaOH sub formă de Na_2CO_3 deplasează reacția de formare a criolitei, favorizînd precipitarea acesteia.

Încercările de laborator de precipitare a criolitei din soluția de NaF cu diferite concentrații de $NaHCO_3$ au arătat că, condiția esențială a precipitării criolitei este prezența în soluție a unei cantități suficiente de $NaHCO_3$ astfel încît raportul gravimetric $NaF/NaHCO_3 \leqslant 0{,}58$ și $NaHCO_3/Na_2CO_3 = 0{,}2—1$.

Soluția de metaaluminat de sodiu, $NaAlO_2$ trebuie să fie proaspăt preparată. Prin păstrare, această soluție formează precipitat care îi scade proprietățile alcaline.

La valori ridicate ale *p*H-ului în soluții de aluminat se formează un precipitat cristalin, la valori scăzute ale *p*H-ului se formează o dispersie pînă de $Al(OH)_3$.

În mediu de bicarbonat de sodiu, deci *p*H scăzut, aluminatul de sodiu formează $Al(OH)_3$ care duce la formarea unui criolit cu un conținut mic de fluor și conținut mare de aluminiu.

În acest caz existența hidroxidului de aluminiu în soluții după precipitarea criolitei duce la prezența particulelor coloidale care determină ridicarea viscozității soluției și o filtrare greoaie.

În mediu de carbonat de sodiu, deci *p*H ridicat datorită acțiunii dintre $Al(OH)_3$ și bicarbonat, în soluție lipsesc particulele coloidale și au loc o scădere a viscozității și o bună filtrare.

Este, deci, necesară utilizarea metalaluminatului de sodiu proaspăt preparat pentru a se evita formarea hidroxidului de aluminiu.

Prepararea criolitei s-a realizat în două trepte:

— amestecarea soluțiilor de NaF cu $NaAlO_2$;

— carbonatarea pulpei.

Tabela 5A

DESCOMPUNEREA Na_2SiF_6 CU SOLUȚII-MAME

Nr. crt.	Na_2SiF_6		Na_2CO_3		$NaHCO_3$		Apă spălare, cm^3	Rezultat				Reziduu		Randament extracție NaF, %
	g	gF	cm^3	g/l	gr.	g/l		cm^3	F g/l	Na_2CO_3, g/l	$NaHCO_3$, g/l	g	gF	
1	20	12,6	870	56,0	46,9	5,3	70	920	13,0	4,9	59,2	7,5	1,03	95
2	20	12,6	870	55,7	46,4	4,02	70	920	14,6	6,2	56,0	8,2	1,05	97
3	20	12,6	870	55,3	46,3	5,7	70	920	14,4	9,9	55,1	8,0	1,28	95
4	20	12,6	870	54,9	46,0	4,9	70	920	14,2	5,8	54,9	8,1	1,35	94,5
5	20	12,6	870	54,5	45,7	4,9	70	920	14,0	5,9	54,6	8,1	1,40	90

Tabela 5B

PRECIPITAREA CRIOLITEI DIN SOLUȚII DE NaF

Nr. crt.	Soluție NaF				$NaAlO_2$		Carbonatare		Apă spălare, cm^3	Criolit calcinat				Soluție-mamă				Apă spălare, cm^3
	cm^3	Fg/l	$NaHCO_3$, g/l	Na_2CO_3, g/l	Al_2O_3, gr.	NaOH, gr.	CO_2, l/h	timp min		gr.	F, %	Al, %	Na_2CO_3, %	cm^3	F, g/l	$NaHCO_3$, g/l	Na_2CO_3, g/l	
1	920	13,0	59,2	4,9	8,5	4,4	0,5	60	150	21,4	54,8	14,3	0,8	870	1,4	5,3	56	130
2	920	14,6	56,0	6,2	8,5	4,4	0,5	60	150	20,8	54,4	14,3	0,7	870	1,6	4,02	55,7	130
3	920	14,6	55,1	5,9	8,5	4,4	0,5	60	150	20,7	53,8	13,9	0,4	870	1,2	5,7	55,3	130
4	920	14,5	54,9	5,8	8,5	4,4	0,5	60	150	20,5	53,7	13,9	0,5	870	1,6	4,9	54,9	130
5	920	14,4	54,6	5,9	8,5	4,4	0,5	60	150	21,6	53,9	13,7	0,3	870	1,3	4,9	54,5	130

Amestecarea soluțiilor de NaF și $NaAlO_2$ s-a efectuat într-un vas cu agitare, la 25—30°C sub barbotare de CO_2 pentru a se evita formarea de $Al(OH)_3$ datorită prezenței excesului de NaOH și împiedicarea cristalizării criolitei.

Amestecarea reactanților s-a făcut în 10 min, cu un adaos stoichiometric de $NaAlO_2$, cînd F din soluție a precipitat în proporție de 90,5%.

*p*H-ul soluției a fost de 11,5—12, în soluție lipsind complet bicarbonatul.

Carbonatarea suspensiei s-a realizat într-o coloană de sticlă h = 40 cm, ∅ = 3 cm în care la partea inferioară s-a barbotat CO_2, iar la partea superioară se alimenta suspensie. Variind timpul de retenție în coloană a suspensiei de la 5, 10, 15′ cu un debit de CO_2 de 0,5 l/h, s-a constatat că după 15′ randamentul de precipitare al fluorului a fost de 98%, raportul $NaHCO_3Na_2CO_3$ crescînd pînă la 0,6. *p*H-ul soluției fiind 11, 10,5, 9.

Acest raport $NaHCO_3/Na_2CO_3$ de 0,6, duce la o pierdere mare de CO_2 la faza de descompunere a fluosilicatului de sodiu fără să aducă o îmbunătățire substanțială a criolitului obținut la $NaHCO_3/Na_2CO_3$ de 0,2. De aceea s-a ales ca optim acest raport de 0,2 cînd F a precipitat în proporție de 97%.

Consumul de CO_2 și Na_2CO_3 au fost stabilite în laborator prin realizarea a cinci cicluri de descompunere a Na_2SiF_6, precipitare a criolitei redate în tabela 5B. De aici se constată că prin recircularea soluției-mame la descompunerea Na_2SiF_6 se obține o scădere a concentrației soluției de Na_2CO_3 cu aproximativ 2% din conținutul inițial, acesta fiind regăsit parțial în SiO_2 separat.

Din tabela 5 A și 5 B s-a calculat bilanțul de materiale pentru probele menționate de unde a rezultat un consum de 43 kg Na_2CO_3/t criolit și de 45 kg CO_2/t criolit.

Acest consum de CO_2 permite obținerea unui criolit corespunzător și recircularea soluției-mame la descompunerea fluosilicatului de sodiu.

Viteza de decantare și filtrare a criolitei este influențată de *p*H și s-a dovedit a fi optimă la *p*H 9,8—10,2. Separarea precipitatului de criolit s-a realizat prin decantare și apoi filtrare și spălarea suspensiei decantate.

Soluția obținută la spălarea turtei de criolită a fost utilizată la spălarea SiO_2, iar soluția-mamă de carbonat de sodiu recirculată la descompunerea fluosilicatului de sodiu atît pentru recuperarea Na_2CO_3, cît și a fluorului neprecipitat.

Parametrii optimi de obținere a acestui produs au fost:

Temperatura reacției	25°C
Timp reacție	15 min
Timp carbonatare	15 min
*p*H	9,8—10,2
Viteza decantare	25 l/h (32 mm/min)
Viteza filtrare	38 kg/m²/h
Apă spălare L: S	6:1
Randament utilizare fluor	95%

Turta de criolit a fost uscată și calcinată la 600° cînd s-a obținut produs cu:

F	52,0%	Fe_2O_3	0,25%
Al	12,3%	Na_2CO_3	0,2%
P_2O_5	0,015%	SiO_2	0,3%

Experimentări industriale

Considerînd că procedeul alcalin asigură o calitate corespunzătoare a criolitei referitor la conținutul său de P_2O_5, din oricare materie primă, a fost experimentat semiindustrial pentru anumite faze, într-o instalație

Tabela 6A

DESCOMPUNEREA Na_2SiF_6 CU SOLUȚII-MAME – EXPERIMENTĂRI INDUSTRIALE

Nr. crt.	Materiale intrate							Materiale ieșite								
	Na_2SiF_6			soluție-mamă				soluție NaF				SiO_2				
	kg	F kg	Na kg	m^3	F kg	Na kg	CO_2 kg	m^3	F kg	Na kg	CO_2 kg	kg	F kg	Na kg	CO_2 kg	H_2O kg
1	20,4	12,1	4,84	0,95	1,5	23,7	22,4	0,95	12,9	27,2	18,5	6,3	0,70	1,3	1,1	6,0
2	20,4	12,1	4,84	0,95	1,3	22,6	23,7	0,95	12,5	26,6	20,3	6,5	0,90	1,0	0,8	6,5
3	20,4	12,1	4,84	0,95	1,6	21,6	21,4	0,95	12,4	24,6	19,5	6,6	1,2	1,6	1,0	6,9

Tabela 6B

PRECIPITAREA CRIOLITEI – EXPERIMENTĂRI INDUSTRIALE

Nr. crt.	Materiale intrate								Materiale ieșite										
	soluție NaF				soluție $NaAlO_2$				criolit umed				soluție-mamă				apă spălare		
	m^3	F, kg	Na, kg	CO_2, kg	m^3	Na, kg	Al, kg	CO_2, kg	kg	F, kg	Al, kg	Na, kg	m^3	F, kg	Na, kg	CO_2, kg	m^3	Na, kg	CO_2, kg
1	0,950	12,9	27,2	18,5	0,032	2,8	3,0	2,0	36	11,6	3,0	7,2	0,95	1,3	22,6	23,7	0,06	0,05	0,05
2	0,950	12,5	26,6	21,0	0,032	2,8	3,0	2,0	36	10,9	2,9	7,4	0,95	1,6	21,65	21,4	0,06	0,04	0,04
3	0,950	12,4	24,6	19,5	0,032	2,8	3,0	2,0	35,2	10,8	2,7	7,1	0,95	1,1	20,4	21,1	0,06	0,04	0,06

conform schemei 3. Fazele procesului care au fost aprofundate sînt: carbonatarea și recircularea soluțiilor-mame.

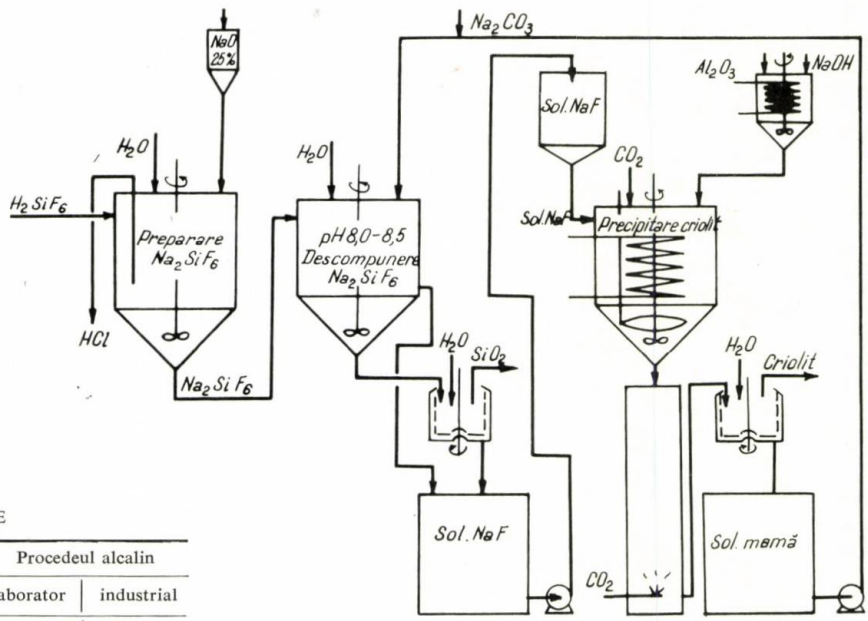


Fig. 3. Schema de obținere a criolitei prin metoda alcalină.

Tabela 7

CONSUMURILE SPECIFICE

Materiale	UM	Procedeul amoniacal laborator	Procedeul alcalin	
			laborator	industrial
H_2SiF_6, 100%	t	0,725	—	—
Na_2SiF_6	t	—	0,960	0,960
Na_2CO_3	t	—	0,040	0,080
NH_3	t	0,030	—	—
CO_2	t	—	0,050	0,100
Alumină hidratată, 6% H_2O	t	0,440	0,440	0,440
NaOH teh., 100%	t	0,580	0,220	0,220
Saci	buc.	20	20	20

Rezultatele acestor încercări sînt redate în tabela 6A și 6B, de unde se constată verificarea parametrilor stabiliți în laborator, cu mici modificări ale consumurilor specifice, datorită pierderilor mecanice.

Pe baza experimentărilor s-au stabilit consumuri specifice de materii prime și materiale necesare pentru ambele procedee (tabela 7). Din această tabelă reiese că procedeul alcalin este mai economic, consumurile specifice fiind mai mici, iar eliminarea P_2O_5 mai simplă.

În ambele procedee se obține ca produs secundar SiO_2 în proporție de 0,280 t SiO_2/t criolit, produs utilizabil ca umplutură în industria cauciucului și a materialelor plastice, după prelucrare prealabilă.

Din lucrările realizate se constată că acidul fluosilicic, produs secundar în industria de îngrășăminte, poate înlocui fluorina, materia primă de import, care servește curent pentru obținerea sărurilor de fluor.

◇ ◇ ◇

I. Boitan, D. Angelescu, A. Liţiu şi E. Muntean

PROCEDEU DE FABRICARE A CLORURII DE AMONIU

Necesităţile continuu sporite de clorură de amoniu polarizează eforturile specialiştilor de pretutindeni către noi soluţii tehnologice de obţinere a acesteia. În acest sens, japonezii se situează în fruntea producătorilor cu 0,5 mil. t/an clorură de amoniu, dintr-o producţie totală de îngrăşăminte cu azot de 18 mil. t/an [1]. Desigur, aceasta impune un ritm alert deinvestigare în posibilităţile de fabricaţie cu condiţii economice pe deplin asigurate. Această cerinţă este cu atît mai acută cu cît instalaţiile de producţie au o capacitate scăzută sau medie. Foarte adesea în astfel de capacităţi de fabricaţie tehnologia produselor de bază ale chimiei anorganice nu duce la obţinerea unor costuri competitive marii producţii.

În aria acestor căutări Uzina de produse sodice—Govora se înscrie cu un nou procedeu de obţinere a clorurii de amoniu din lichidul-mamă rezultat de la separarea bicarbonatului de sodiu. Evident, sînt cunoscute însă foarte multe procedee şi tot atîtea sau chiar mai multe brevete de obţinere a clorurii de amoniu. Din grupa acestora se desprind următoarele:

— Procedee care se bazează pe neutralizarea acidului clorhidric cu amoniac gazos.

— Brevetul german T e r w e l p [2], care recomandă introducerea amoniacului gazos şi a acidului clorhidric într-o soluţie diluată de clorură de amoniu. Soluţia, după o îmbogăţire „corespunzătoare" în clorură de amoniu, se răceşte şi cristalizează, iar leşia-mamă separată este reintrodusă în proces.

— A g f a (brevet german) combină amoniacul şi acidul clorhidric, în prezenţa apei, pînă cînd acesta se evaporă, datorită căldurii de reacţie [2].

— După F a n k e - B r e m e n, vaporii de amoniac degajaţi din apa amoniacală sînt trecuţi printr-un răcitor de recirculaţie, iar apoi introduşi în acid clorhidric. Soluţia cu circa 25% NH_4Cl se evaporă în cutii de lemn căptuşite cu plumb, după care trece la cristalizare [2].

— Procedee care folosesc reacţia de schimb dintre clorurile alcaline şi sărurile de amoniu (metodă bazată pe solubilitatea diferită a sărurilor care se formează):

— S a l z w e r k e introduce amoniac în prezenţă de abur peste cloruri alcaline şi alcalino-pămîntoase încălzite la peste 150°C [2].

— D u v i e n s a r t pleacă de la o soluţie saturată de sulfat de amoniu căreia i se adaugă clorură de sodiu. Amestecul se încălzeşte atîta timp cît are loc reacţia de schimb cu separarea sulfatului de sodiu. Din soluţie, prin răcire, cristalizează clorura de amoniu [2].

— N a u m a n n dizolvă 80 de părţi sulfat de amoniu în 100 părţi apă la 70°C şi le amestecă cu un exces de clorură de sodiu de minimum 15 în 100 părţi apă. Se separă sulfatul de sodiu, iar clorura de amoniu cristalizează la rece [2].

— F r e e t h şi C o c k s e d g e pornesc de la cantităţi echivalente de sulfat de amoniu şi clorură de sodiu la 130°C, într-o soluţie cu atîta apă încît să fie saturată în clorură de sodiu şi sulfat de amoniu.

După separarea sulfatului de sodiu, se adaugă 6 părţi apă sau soluţie de clorură de amoniu, care apoi se răceşte, avînd loc separarea NH_4Cl [2].

Un mare interes prezintă procedeele bazate pe fabricarea sodei amoniacale, deoarece clorura de amoniu este echivalent obţinută alături de bicarbonatul de sodiu.

Din seria acestora se menţionează:

a. Concentrarea soluţiei şi apoi cristalizarea clorurii de amoniu prin răcirea leşiei concentrate.

B A S F recomandă procedeul prin care soluţia de filtru se distilă în scopul recuperării bicarbonatului de amoniu. Apoi, prin evaporarea acesteia, se separă clorura de sodiu, iar din leşie, prin răcire, se obţine clorura de amoniu [2].

b. Din soluţia de filtru prin răcire.

Metoda constă în saturarea soluţiei filtrate cu clorură de sodiu la 30—40°C şi barbotare de amoniac şi bioxid de carbon în scopul îmbogăţirii ei cu NH_4Cl. Prin răcirea soluţiei, clorura de amoniu se separă sub forma unor depuneri cristaline. Procedeul este aplicat la Berezniki, în U.R.S.S., şi diferă de cel indicat în literatura de specialitate prin faptul că renunţă la barbotarea cu bioxid de carbon şi amoniac [3].

c. Procedeul C l o o d, cu sare intermediară [3].

La soluţia de filtru, cu o cantitate cunoscută de ioni de sodiu, se adaugă bicarbonat de amoniu solid, care, pe măsura dizolvării şi formării ionilor HCO_3^-, provoacă precipitarea bicarbonatului de sodiu. După separare, în soluţie se adaugă o anumită cantitate de sare intermediară de amoniu. Prezenţa în soluţie a acestei sări deplasează echilibrul ionic al reacţiei, şi solubilitatea clorurii de amoniu se reduce [3].

d. Procedeul M i c u l i n [3].

Soluţia de filtru se saturează cu clorură de sodiu şi amoniac, iar lichidul rezultat se supune carbonatării. Se precipită bicarbonatul de sodiu, care se separă. Lichidul rezultat se încălzeşte la 60°C şi se saturează din nou cu amoniac şi clorură de sodiu. Clorura de sodiu în exces se îndepărtează, iar soluţia se răceşte.

e. B a m a g-apa amoniacală, care are deja clorură de amoniu, se tratează cu acid clorhidric şi clorură de sodiu, în scopul descompunerii sărurilor labile, iar clorura de amoniu se extrage prin răcire [2].

f. D u b o s c şi H e n z e y amestecă apa amoniacală de cocserie cu o soluţie de $FeCl_3$ şi $CaCl_2$, astfel încît, pe lîngă clorura de amoniu, se formează FeS şi $CaCO_3$. După decantare, soluţia se evaporă. Precipitatul serveşte în urma oxidării drept masă pentru purificarea gazelor [2].

g. Patentul 970—943 prevede un proces pentru prepararea clorurii de amoniu din lichidele de coloană, ale unei instalații de sodă amoniacală, incluzînd trecerea amoniacului gazos și a bicarbonatului de carbon prin lichid, astfel încît la 35—40°C concentrația amoniacului să nu depășească 4,5% în greutate, iar concentrația în bioxid de carbon 5,4%; soluția se saturează cu clorură de sodiu și se răcește la aproximativ —11°C [4].

h. Adrien Devaux indică barbotarea de amoniac și bioxid de carbon în soluția de filtru, răcirea soluției la 0°C și tratarea acesteia cu silvinită măcinată [5].

În procedeele de fabricare a clorurii de amoniu din soluția de filtru, descrise, prezența bicarbonatului de sodiu, existent inițial (în cantitate mică) sau a celui format ulterior în urma adaosului de clorură de sodiu și a barbotajului de bioxid de carbon și amoniac (în cantitate mai mare) deranjează. Bicarbonatul de sodiu se separă cu produsul finit și se îndepărtează prin tratare cu acid clorhidric, cu pierderi de produs finit, sau rămîne alături de cristalele de clorură de amoniu ca impuritate. Produsul finit obținut conține pînă la 1% bicarbonat de sodiu și 3% clorură de sodiu [6].

Cercetările efectuate de autori au urmărit elaborarea unui procedeu care nu poate fi decît cuplat pe instalația de sodă amoniacală.

Dezideratele amintite au putut fi soluționate prin folosirea celorlalte săruri de amoniu existente în soluție sub formă de HCO_3^- și CO_3^{2-}; în felul acesta, soluția inițială se îmbogățește în clorură de amoniu și se împiedică precipitarea bicarbonatului de sodiu. Aceasta a fost posibil prin utilizarea soluției finale, care este un deșeu de la fabricarea sodei, prin procedeul amoniacal.

Partea experimentală

Lucrările de laborator au urmărit:

a. Precipitarea sărurilor labile de amoniu sub formă de $CaCO_3$, prin tratarea „soluției de filtru", îmbogățită în amoniac, cu o „soluție finală".

b. Separarea precipitatului de $CaCO_3$.

c. Răcirea soluției îmbogățite în clorură de amoniu după un adaos prealabil de clorură de sodiu.

Pentru aceasta a fost necesar să se elucideze următoarele:

1. Compoziția optimă a soluției de filtru pentru randamente ridicate de separare a clorurii de amoniu.

În acest scop, s-a lucrat cu soluții al căror conținut în componentul principal — NH_4Cl — variază de la 14 la 15,8%.

2. Concentrația optimă în $CaCl_2$ a soluției finale. Pentru lucrările experimentale s-a variat conținutul de $CaCl_2$ în soluție de la 26 la 44% $CaCl_2$.

În procesul de fabricare a sodei nu s-a urmărit obținerea unei anumite compoziții a soluției finale, deoarece aceasta este supusă în mod obligatoriu unei operații de purificare—concentrare.

3. Adaosul de clorură de sodiu pentru randamente ridicate de separare și asigurarea produsului cu minimum 98%, NH_4Cl.

Pentru soluții pregătite cu aceeași compoziție a soluției de filtru și finale, cantitatea de clorură de sodiu adăugată pentru micșorarea solubilității clorurii de amoniu s-a determinat pe baza studiului solubilităților.

4. Cristalizarea clorurii de amoniu și stabilirea factorilor care o pot influența.

— Timpul de răcire optim a fost stabilit pentru limitele de 3 la 6 ore.

— Temperatura de răcire, minimum necesară, a fost determinată prin compararea valorilor obținute la —10 și —15°C.

Lucrările s-au efectuat pe probe de 200 ml utilizînd:

a. Lichid-mamă, definit și ca soluție de filtru, obținut după separarea bicarbonatului de sodiu brut pe filtru.
b. Soluție finală.
c. Amoniac sub formă de ape amoniacale cu 25% NH_3.
d. Sare cu un conținut în NaCl de 98%.
e. Bioxid de carbon îmbuteliat.

Aparatura

Instalația de laborator a fost realizată cu aparatură uzuală, adaptînd pentru răcire o instalație „tip Zill".

Schema instalației de laborator este redată în figura 1.

1. *Fluxul tehnologic al obținerii clorurii de amoniu*

Soluția finală, după o prealabilă decantare a suspensiilor și purificare de oxid și hidroxid de calciu prin barbotare cu CO_2 38%, se concentrează pînă la o densitate de 1,43 g/cm³ (în evaporatorul corespunzător poziției *1*. După răcire, soluția este trecută pe filtru, unde se spală clorura de sodiu. Sarea separată, reține circa 20% clorură de calciu, este trecută într-un rezervor *8*, unde se duce și saramura purificată pentru spălare. Clorura de sodiu spălată se usucă în uscător, iar saramura se reintroduce în fabricația sodei calcinate. Soluției de filtru și apelor amoniacale din vasul de precipitare *4* li se adaugă soluție de clorură de calciu încălzită în prealabil în *3*. Aici au loc transformarea sărurilor labile de amoniu în clorură de amoniu și precipitarea carbonatului de calciu. Suspensia este trecută la decantare, unde au loc maturizarea precipitatului de carbonat de calciu și limpezirea soluției.

Carbonatul de calciu precipitat se separă de soluția de filtru antrenată pe filtrul de vid. Soluția se întîlnește cu soluția limpede din decantor în saturatorul cu clorură de sodiu *5*. Carbonatul de calciu se prelucrează în continuare prin spălare și uscare. După saturare cu clorură de sodiu se trece în cristalizatorul *6* unde se obțin temperaturi scăzute, datorită instalației frigorifice.

Separarea cristalelor se face pe filtru cu vid, cristalele trecînd la uscare *7*. Soluția separată este returnată în instalația de distilare.

Procedeul a fost adoptat pentru a fi transpus într-o instalație-pilot, instalație în care schema tehnologică suferă unele modificări legate de adaptarea utilajelor moderne și de înaltă productivitate, cum ar fi: filtre rotative, uscătoare în strat fluidizat, evaporator cu arzător scufundat, recuperarea căldurii, precum și o continuitate a fluxului tehnologic. Operațiile descrise sînt operațiile de bază pentru întocmirea schemei tehnologice.

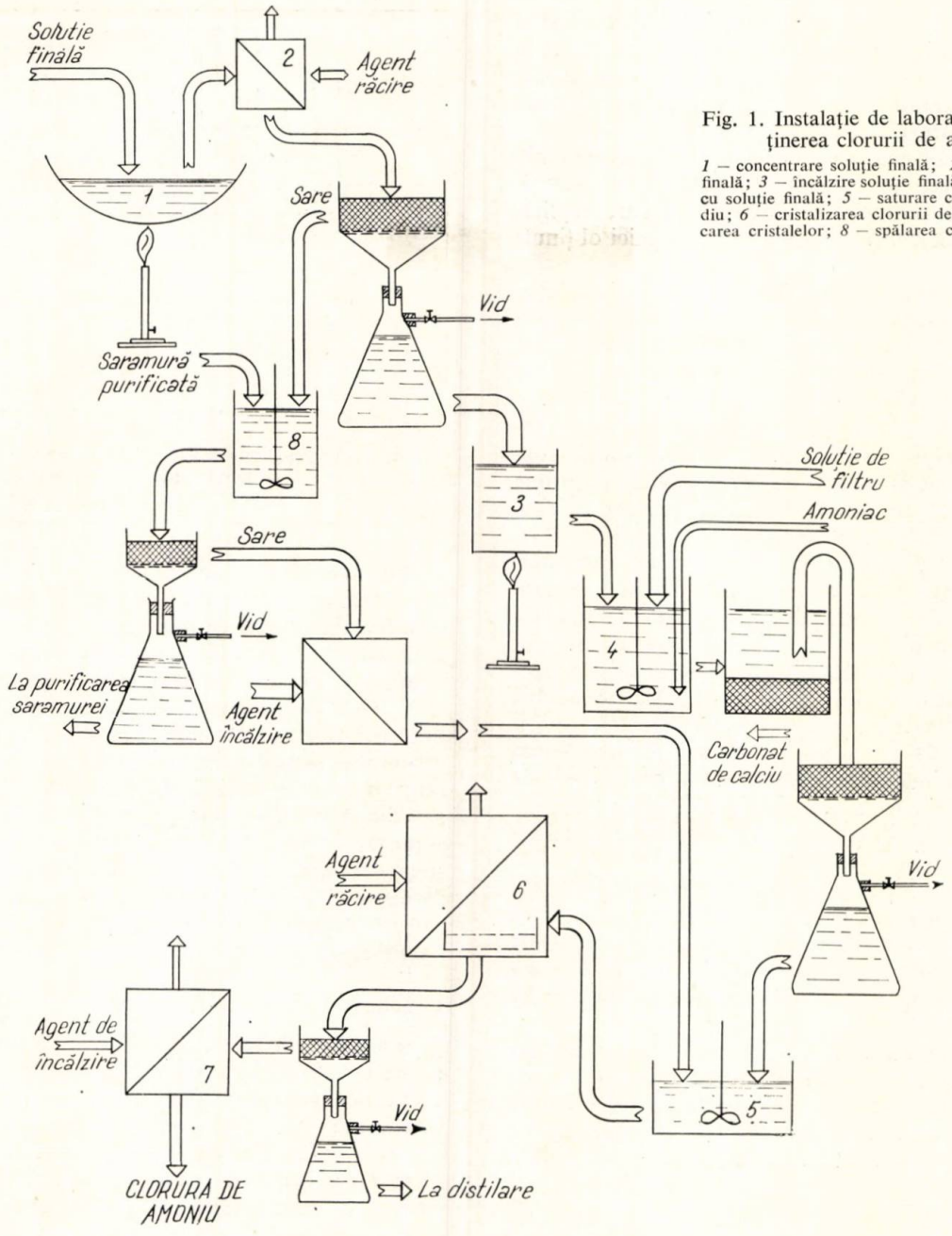


Fig. 1. Instalație de laborator pentru obținerea clorurii de amoniu:

1 — concentrare soluție finală; *2* — răcire soluție finală; *3* — încălzire soluție finală; *4* — precipitare cu soluție finală; *5* — saturare cu clorură de sodiu; *6* — cristalizarea clorurii de amoniu; *7* — uscarea cristalelor; *8* — spălarea clorurii de sodiu.

2. *Condițiile optime de lucru conform fluxului tehnologic stabilit sînt:*

— temperatura soluției finale pentru precipitare, 60°C;

— titrul soluției după îndepărtarea carbonatului de calciu, maximum 0,5 DN/20;

— soluția, după îndepărtarea carbonatului de calciu, trebuie să aibă un aspect limpede;

— clorura de sodiu trebuie să aibă: umiditate, maximum 0,5%; NaCl, minimum 97%;

— temperatura apei de răcire, 18—20°C;

— temperatura în instalația frigorifică, —15°C;

— temperatura de uscare a clorurii de amoniu, maximum 100°C;

— conținutul în clorură de amoniu în cristale, minimum 98%.

3. *Calitățile produsului finit*

Calitatea produsului finit corespunde următoarelor caracteristici:

— clorură de amoniu minimum 98,5% (raportată la substanța uscată);

— clorură de sodiu, maximum 1,5%;

— umiditate, maximum 1%.

Rezultate experimentale

1. Pentru aceeași concentrație în $CaCl_2$ a soluției finale și adaos de ape amoniacale, dozate stoichiometric pentru trecerea HCO_3^- în CO_3^{2-}, randamentul de separare a clorurii de amoniu din soluție variază în funcție de conținutul inițial în clorură de amoniu al soluției de filtru.

Se menționează că adaosul de clorură de sodiu se face pînă la saturarea soluției.

Pe măsura creşterii conţinutului iniţial în clorură de amoniu scade conţinutul în săruri labile de amoniu şi s-ar părea, că această scădere este compensată de creşterea cantităţii de clorură de amoniu formată din aceste săruri.

Un conţinut mai mare de săruri labile de amoniu determină însă un dozaj suplimentar de soluţie finală şi, deci, o diluare a soluţiei, fapt care explică, de altfel, randamentele de separare mai mici obţinute în acest caz.

Pentru un regim normal de funcţionare a instalaţiei de sodă amoniacală, obţinerea compoziţiei dorite a soluţiei de filtru nu prezintă nici o dificultate, iar concentraţia rezultată în mod curent în clorură de amoniu nu înregistrează valori sub limita admisă.

2. Adaosul de clorură de sodiu în scopul micşorării solubilităţii clorurii de amoniu din soluţie constituie şi pentru procedeul descris un factor de primă importanţă. La un adaos de clorură de sodiu insuficient, randamentele de separare a clorurii de amoniu sînt scăzute, iar un adaos prea mare de sare determină depunerea sării şi antrenarea acesteia o dată cu cristalele de clorură de amoniu, deci impurificarea produsului finit. Aşa cum s-a mai amintit, literatura de specialitate indică impurificarea acceptabilă a produsului finit, obţinut în urma prelucrării soluţiilor de filtru, cu pînă la 2% NaCl.

Lucrările de laborator au căutat să stabilească cantitatea optimă de clorură de sodiu, ţinînd cont de obţinerea unui produs cu minimum 98% NH_4Cl.

A fost trasată diagrama ternară de calcul al adaosului optim de clorură de sodiu solidă.

Cunoscînd creşterea de volum rezultată în urma adaosului de ape amoniacale şi soluţie finală, se face corecţia de volum, cu exprimarea conţinutului de NH_4Cl, din soluţie, în procente. În funcţie de acest conţinut, din diagramă se stabileşte adaosul de clorură de sodiu direct în g/l.

Adaosul de clorură de sodiu se face sub agitare continuă. Circa 60% din cantitatea de clorură de sodiu necesară se obţine din soluţia finală prin separare după concentrarea acesteia pînă la $d = 1{,}43$, urmînd ca numai 40% din necesar să fie acoperit din afară.

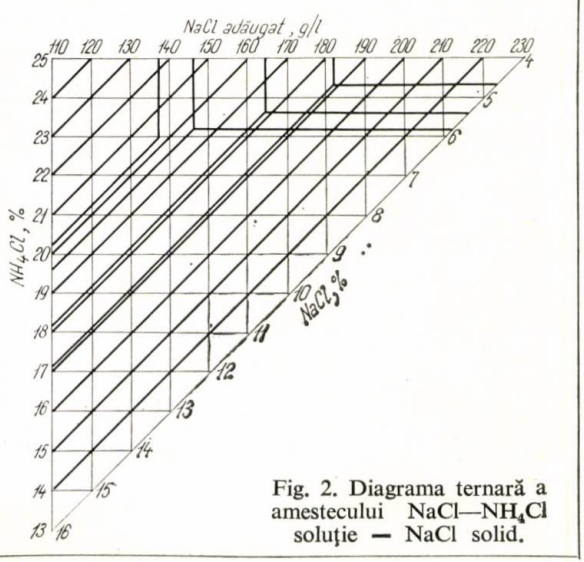


Fig. 2. Diagrama ternară a amestecului NaCl—NH_4Cl soluţie — NaCl solid.

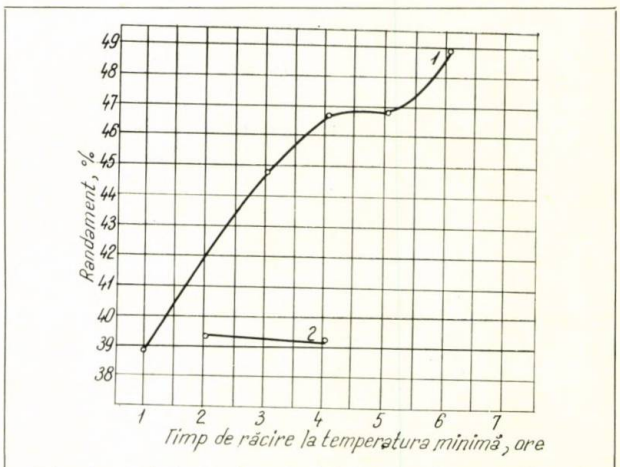


Fig. 3. Variaţia randamentului de cristalizare cu timpul şi temperatura de răcire:
1 — pentru −15°C; *2* — pentru −10°C.

Puritatea clorurii de sodiu se realizează prin spălare cu saramură purificată — materie primă asigurată de fluxul tehnologic de fabricare, a sodei. Prin aceasta se înţelege că saramura utilizată pentru spălare se reîntoarce practic cu compoziţia neschimbată.

3. Cristalizarea clorurii de amoniu din soluţie, fiind o fază care determină, în final, economicitatea procesului, a fost cercetată iniţial pe soluţii cu conţinut bine definit în NH_4Cl pregătite cu substanţe p.a. După elucidarea factorilor principali care au influenţat fenomenul, determinările au fost repetate pentru soluţii obţinute din instalaţia industrială. Variaţia randamentului de cristalizare pentru acelaşi conţinut în clorură de amoniu şi adaos de sare, în funcţie de temperatura şi timpul de răcire, rezultă din figura 3.

Concluzii

Procedeul de fabricare a clorurii de amoniu descris permite îmbogăţirea lichidului de filtru de la fabricarea sodei amoniacale în clorură de amoniu, folosind în acest scop lichidul final din aceeaşi fabricaţie.

Acesta favorizează şi acoperirea necesarului de clorură de sodiu în proporţie de 60%, pentru saturare, şi permite totodată obţinerea unui carbonat de calciu precipitat, de o fineţe apreciată în industria papetară (hîrtie, ţigarete) cu cea a pigmenţilor şi a materialelor de umplutură.

Bibliografie

1. * * * Documentare tehnico-economică în industria chimică CDICP, nr./9, 1966, p. 74.
2. Ullman, F. Enciclopedia chimiei tehnologice, I, 1932, p. 395–396; 429–435, III, p. 228–229.
3. Cernov, V. F. Fabricarea sodei calcinate, Coshimizdat, Moscova 1956, p. 294–301.
4. * * * Patent englez 970943, 1964.
5. Devaux, A. şi Jean M. Patent S.U.A. 2843454, 1959.
6. Ionescu, N. Tehnologia amoniacului, acidului azotic şi a îngrăşămintelor cu azot, Ed. didactică şi pedagogică, 1960, p. 220.
7. Winnacker, K. şi Küchler, L. Tehnologia chimică anorganică, II, Ed. tehnică, 1962, p. 229.
8. Beral, E., Zapan, M. Chimie anorganică. Ed. tehnică, 1962, p. 344.
9. Marinescu, M. şi Mohoi, St. Tehnologia chimică anorganică, Ed. didactică şi pedagogică, 1962, p. 135.
10. Herman, R. Lexicon de chimie, 1962, p. 224–225.
11. Mihailov, K. În: Him. prom., 7, 1956, p. 391.
12. Wiatrowski, În: Chemik, 8, nr. 1, 1955, p. 9.
13. Trebukov, P. D. Utilizarea deşeurilor de la uzinele de sodă. În: Him. prom., nr. 6, sept. 1954, p. 369.
14. Mihailov, F.K. În J. prikl. himii, 40, nr. 12, dec. 1967, p. 2652.
15. * * * Studii privind posibilităţile de obţinere a clorurii de amoniu IPROCHIM, 1959.

M. Trandafirescu

POSIBILITĂȚI DE VALORIFICARE A ELECTROLITULUI EPUIZAT DE LA ELECTROLIZA CUPRULUI

În diferitele procese industriale, atît în metalurgia neferoasă, cît și în alte industrii, rezultă o serie de subproduse sau deșeuri în care se concentrează anumite elemente utile sau impurități.

Unul dintre principalele subproduse din metalurgia cuprului, prin valoarea pe care o are, este electrolitul epuizat, obținut la electroliza cuprului.

Electrolitul epuizat rezultă ca o necesitate a obținerii unei anumite calități a cuprului catodic. Cantitatea și conținutul de impurități ale electrolitului depind de calitatea cuprului catodic, care se urmărește a se obține, și de compoziția cuprului anodic.

Pentru a putea obține un cupru catodic de o calitate cît mai bună, adică cu un conținut cît mai redus de impurități și cu un conținut cît mai mare de cupru (minimum 99,95% Cu), se impune menținerea unui anumit conținut maxim de impurități în electrolit.

Aceste conținuturi maxime pentru diferitele impurități conținute în electrolit (Fe, Bi, Sb, As, Zn, Cd etc.) se determină prin calcul și se verifică experimental. Valorile-limită admise în electrolit scad pe măsura creșterii exigențelor asupra calității cuprului catodic.

Relația pentru determinarea cantității de electrolit epuizat este următoarea:

$$Q_e = \frac{P \cdot q_i}{\mathrm{Cu}_a \cdot C_i} \cdot 10^3 \ (\mathrm{m^3/zi}) \qquad (1)$$

$$q_e = \frac{Q_e}{P} = \frac{q_i}{\mathrm{Cu}_a \cdot q_i} \cdot 10^3 \ (\mathrm{m^3/t}) \qquad (2)$$

în care:

Q_e reprezintă cantitatea de electrolit epuizat, m^3/zi;

P — producția de cupru electrolitic, t/zi;

q_i — conținutul de impurități principale (determinante) în cuprul anodic, %;

Cu_a — conținutul de cupru în anod, %;

C_i — conținutul maxim admis de impuritățile principale în electrolit, kg/m^3.

În procesul de electroliză elementele mai electronegative decît cuprul se dizolvă și se concentrează în electrolit. Pentru a menține conținutul acestor impurități sub limitele stabilite, se scoate zilnic din circuitul de electrolit o anumită cantitate Q_e (relația 1) și care se înlocuiește cu soluții proaspete de acid sulfuric și uneori de sulfat de cupru.

Periodic trebuie să se verifice dacă această cantitate de electrolit, care se scoate din proces, și astfel primește denumirea de electrolit epuizat, este corespunzătoare; această verificare se face prin analiza conținuturilor de impurități și prin stabilirea tendinței de variație a acestora în timp. Prin această verificare se stabilește variația medie a concentrației de impurități în electrolit într-o zi, avînd în vedere compoziția foarte variată a cuprului care se introduce la electroliză. Deci, prin această verificare se stabilește concentrația medie teoretică după o zi de funcționare, în condițiile înlocuirii unei cantități Q_e de electrolit din sistem. Deci, în a doua zi teoretică de funcționare se poate scrie relația:

$$Q_e = \frac{P \cdot q_i' \cdot 10^3}{\mathrm{Cu}_a \cdot c_i'} \ (\mathrm{m^3/zi}) \qquad (3)$$

Din relațiile (1) și (3) se deduce:

$$q_i' = \frac{c_i q_i}{c_i} \ (\mathrm{kg/m^3}) \qquad (4)$$

Deci, pentru a menține nivelul stabilit al impurității determinante, ar trebui să se scoată din sistem o cantitate de electrolit $Q_e' \neq Q_e$, în funcție de variația lui c_i.

Din relațiile (3) și (4) se deduce:

$$Q_e' = \frac{P c_i' q_i \cdot 10^3}{\mathrm{Cu}_a c_i^2}, \ (\mathrm{m^3/zi}) \qquad (5)$$

Variația cantității de electrolit epuizat ΔQ depinde de sensul variației concentrației c_i.

Dacă $c_i' < c_i$, atunci:

$$\Delta Q = \frac{P \cdot q_i \cdot 10^3 (c_i' - c_i)}{\mathrm{Cu}_a \cdot c_i^2}, \ (\mathrm{m^3/zi}) \qquad (6)$$

Dacă $c_i' > c_i$, atunci:

$$\Delta Q = \frac{P \cdot q_i \cdot 10^3 (c_i - c_i')}{\mathrm{Cu}_a \cdot c_i^2}, \ (\mathrm{m^3/zi}) \qquad (7)$$

★

Deci, în mod necesar, din procesul de electroliză rezultă o cantitate de electrolit epuizat; în ultimii ani, la electroliza cuprului de la Uzina metalurgică de metale neferoase — Baia Mare a rezultat o producție specifică de electrolit epuizat $q_e \simeq 0{,}2$ m^3/t de cupru catodic produs.

Compoziția medie a electrolitului epuizat a fost:

	g/l
Cu	45—50
H_2SO_4 liber	160—170
As	0,08—0,09
Bi	0,006—0,04
Sb	0,8—1
Fe	0,6—1

Deci, 1 m^3 de electrolit epuizat conține în medie 47 kg cupru și 167 kg acid sulfuric, ceea ce corespunde unei valori de circa 1 400 lei.

★

Valorificarea electrolitului epuizat se poate face după mai multe tehnologii. Alegerea tehnologiei este determinată de anumite condiții locale și de conjunctură, cum ar fi:

— instalații existente de sulfat de cupru sau de sulfat feros;

— necesitățile, respectiv cererile pe piață, de sulfat de cupru sau sulfat feros;

— nivelul prețurilor pentru sulfat de cupru sau sulfat feros.

Se cunosc patru tehnologii posibile de valorificare a electrolitului epuizat:

1. Tehnologia cu obținere numai a sulfatului de cupru.
2. Tehnologia cu obținerea sulfatului feros și a cementului de cupru.
3. Tehnologia cu obținerea sulfatului de cupru, a acidului sulfuric 73% și a cementului de cupru.
4. Tehnologia cu obținere numai a cementului de cupru.

★

1. **Valorificarea electrolitului epuizat numai cu obținerea sulfatului de cupru** este rațională atunci cînd în uzina respectivă există o instalație de sulfat de cupru, cu o capacitate corespunzătoare, iar producția de sulfat de cupru are desfacerea asigurată.

Această tehnologie (fig. 1) constă din următoarele faze mai importante:

— pregătirea soluției de stropire;

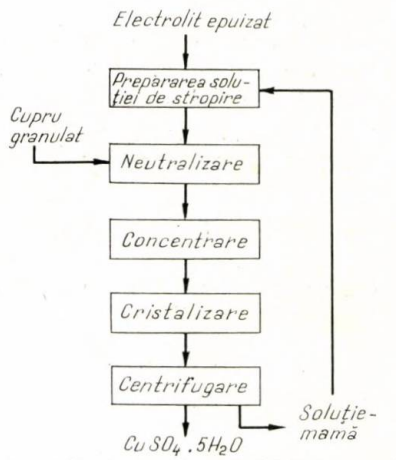


Fig. 1. Flux tehnologic al valorificării electrolitului epuizat.

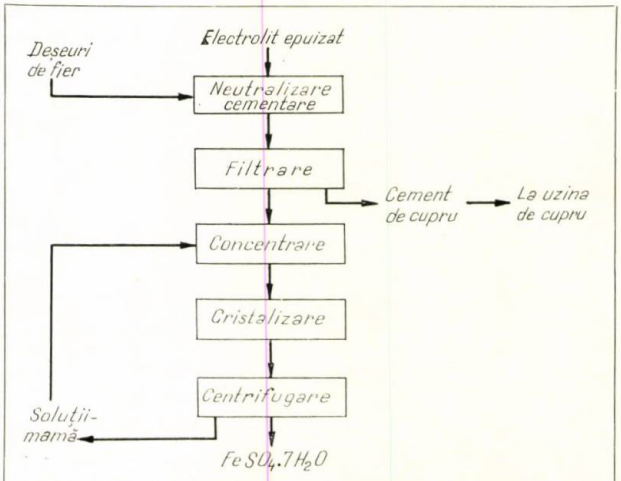


Fig. 2. Flux tehnologic al valorificării electrolitului epuizat.

— neutralizarea conținutului de acid sulfuric liber din electrolit cu cupru granulat, în turnuri de dizolvare. Reacția chimică principală după care are loc neutralizarea este următoarea:

$$H_2SO_4 + Cu + 1/2\ O_2 = CuSO_4 + H_2O;$$

— concentrarea soluției de sulfat de cupru obținut pînă la un conținut de 150 g/l cupru;

— cristalizarea sulfatului de cupru ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$);

— centrifugarea cristalelor;

— recircularea soluțiilor-mamă la prepararea soluției de stropire.

Prin această tehnologie întreaga cantitate de sulfat de cupru și acid sulfuric liber, conținute în electrolitul epuizat, se valorifică sub formă de sulfat de cupru cristalizat ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$).

2. **Valorificarea electrolitului epuizat cu obținerea sulfatului feros cristalizat și a cementului de cupru** este rațională atunci cînd în uzina respectivă există o instalație de sulfat feros, cu o capacitate corespunzătoare și cînd desfacerea este asigurată pentru sulfatul feros, și nu pentru sulfatul de cupru.

Această tehnologie (fig. 2) constă din următoarele faze mai importante:

— neutralizarea acidului sulfuric liber și cementarea cuprului cu deșeuri de fier fie într-un cementator, fie în turnuri de dizolvare. În această fază au loc următoarele reacții chimice principale:

$$H_2SO_4 + Fe = FeSO_4 + H_2$$
$$CuSO_4 + Fe = FeSO_4 + Cu$$

— filtrarea cementului;

— concentrarea soluției de sulfat feros;

— cristalizarea sulfatului feros ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$);

— recircularea soluțiilor-mamă la concentrare. Această recirculare trebuie analizată în funcție de costuri. Dacă concentrarea costă mai mult decît surplusul de sulfat feros produs, în comparație cu neutralizarea soluției-mamă, atunci această soluție va merge la o stație de neutralizare, și apoi la canal.

Această tehnologie realizează o valorificare mai puțin avansată a electrolitului epuizat decît prima variantă.

Utilajele principale folosite în aceste prime două tehnologii sînt foarte puțin diferite.

3. **Valorificarea electrolitului epuizat cu obținerea sulfatului de cupru, a acidului sulfuric și a cementului de cupru** este rațională atunci cînd nu există o instalație de sulfat de cupru și cînd este asigurată desfacerea producției de sulfat de cupru.

Această tehnologie (fig. 3) constă din următoarele faze principale:

— concentrarea I a electrolitului epuizat pînă la o densitate de 48—50°Bé;

— cristalizarea soluției concentrate, cu obținerea cristalelor de sulfat de cupru ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$);

— centrifugarea și spălarea cristalelor de sulfat de cupru;

— concentrarea a II-a a soluției-mamă pînă la o densitate de 57°Bé;

— decantarea soluției concentrate pentru a separa cele două faze rezultate;

— o fază lichidă — un acid sulfuric cu o concentrație de circa 73% și

— o fază solidă de săruri, așa-zisele săruri de fund.

Sărurile de fund obținute după a doua concentrare au aproximativ următoarea compoziție chimică, %:

$CuSO_4$	58
$SbSO_4$	4
H_2SO_4	30
H_2O	7
Diverse săruri	1

— redizolvarea sărurilor de fund, în apele de spălare a cristalelor de sulfat de cupru;

— cementarea cuprului din soluția obținută la dizolvarea sărurilor de fund, cu deșeuri de fier;

— filtrarea cementului de cupru;

— neutralizarea soluțiilor rezultate la cementare și evacuarea lor la canal.

Această tehnologie se bazează pe scăderea foarte accentuată a solubilității sulfatului de cupru cu creșterea conținutului de acid sulfuric liber (fig. 4). De aceea, în loc să se facă neutralizarea acidului sulfuric liber din electrolit, se fac concentrarea în două trepte a acestei soluții acide (electrolitul epuizat) și cristalizarea selectivă a sulfatului de cupru cristalizat de celelalte săruri formate din impuritățile conținute în electrolitul epuizat.

Prima concentrare a electrolitului trebuie condusă pînă la o anumită concentrație, care să nu permită cristalizarea, în anumite condiții de temperatură, a altor săruri în afară de sulfatul de cupru.

Cristalizarea sulfatului de cupru trebuie făcută la o anumită temperatură, stabilită practic, prin cercetări. Pentru a obține o calitate superioară a sulfatului de cupru cristalizat, trebuie respectată, pe lîngă concentrația finală de la concentrarea I, și temperatura de cristalizare, care nu trebuie depășită. Desigur, că realizînd o concentrație mai mare și făcînd cristalizarea la o temperatură mai scăzută, se obține o cantitate mai mare de sulfat de cupru cristalizat, dar de o calitate mai scăzută.

Prin această tehnologie se valorifică circa 90% din acidul sulfuric liber din electrolit și minimum 95% din cupru. Din cuprul valorificat din electrolitul

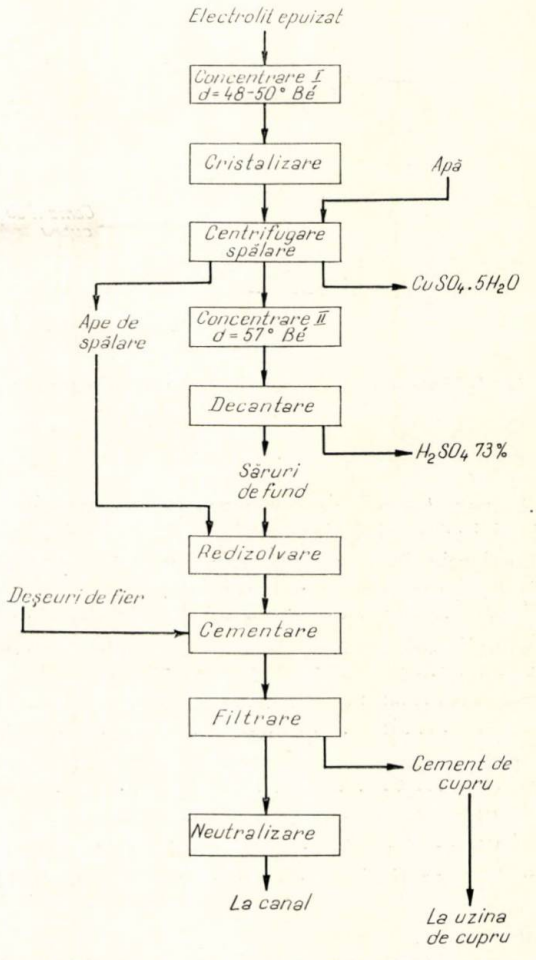


Fig. 3. Proces tehnologic al valorificării electrolitului epuizat.

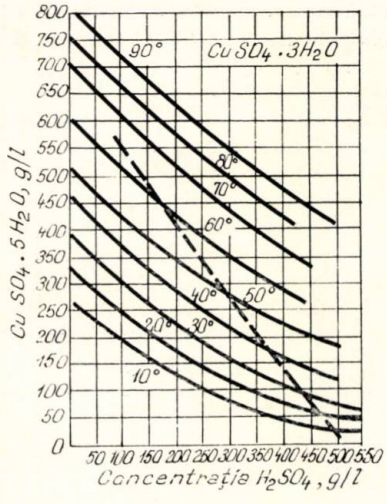


Fig. 4. Izotermele de solubilitate a sulfatului de cupru în prezența acidului sulfuric liber.

epuizat, circa 88% se valorifică ca $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ și circa 12% ca cement de cupru. Dacă se urmărește obținerea unei calități mai bune a cristalelor de sulfat de cupru, atunci cantitatea de sulfat de cupru cristalizat va scădea în favoarea cementului de cupru.

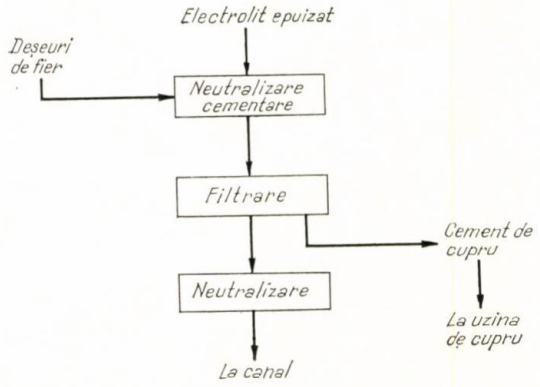


Fig. 5. Flux tehnologic al valorificării electrolitului epuizat.

Această tehnologie are avantajul că necesită cele mai mici eforturi de investiții și cele mai mici costuri de fabricație, însă prezintă dezavantajul că produsele obținute au o calitate mai scăzută.

Deci, o altă condiție necesară aplicării acestei tehnologii este găsirea debușeului pentru produsele obținute ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$ și H_2SO_4 73%).

Debușee posibile pentru aceste produse, care prin tehnologiile aplicate nu necesită calități superioare de sulfat de cupru sau acid sulfuric, sînt următoarele:

Pentru sulfat de cupru cristalizat:

— Flotațiile pentru minereuri neferoase.

— Electroliza de cupru, însă în foarte mică măsură, constituind un debușeu de importanță redusă.

Pentru acid sulfuric 73%:

— Instalațiile pentru fabricarea pămîntului decolorant.

— Electroliza de cupru.

Calitatea acidului sulfuric obținută prin tehnologia arătată poate fi îmbunătățită printr-o concentrare mai avansată la treapta a II-a și printr-o răcire și decantare, realizate îngrijit, pentru separarea sărurilor de fund.

Dacă s-ar studia problema debușeului acestor produse ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$ și H_2SO_4 73%), cu siguranță că desfacerea acestora n-ar constitui nici o greutate.

4. **Valorificarea electrolitului epuizat numai cu obținerea cementului de cupru** este cea mai puțin rațională, deoarece valorifică electrolitul în cel mai redus grad.

Devine justificabilă aplicarea acestei tehnologii, numai atunci cînd nu există nici instalația de sulfat de cupru și nici debușeu pentru sulfat de cupru sau sulfat feros.

Această tehnologie (fig. 5) constă din următoarele faze principale:

— neutralizarea acidului sulfuric liber și cementarea cuprului cu deșeuri de fier, în care au loc următoarele reacții chimice principale:

$$H_2SO_4 + Fe = FeSO_4 + H_2$$

$$CuSO_4 + Fe = FeSO_4 + Cu$$

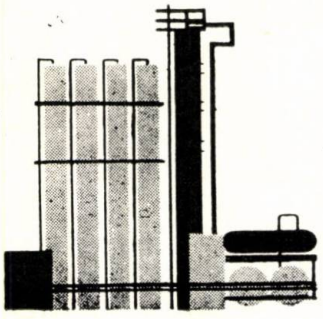
— filtrarea cementului de cupru;

— neutralizarea soluției de sulfat feros obținută și evacuarea ei la canal.

Această tehnologie este cea mai simplă, cu cel mai scăzut efort de investiții, cu cele mai mici costuri de fabricație, dar cu cea mai mică valoare a produselor obținute, ceea ce o face totuși cea mai puțin economică.

De fapt, această ultimă tehnologie este o subvariantă a tehnologiei 2, cu deosebirea că nu se valorifică sulfatul feros.

Din cele descrise rezultă că tehnologiile care realizează cea mai bună valorificare a electrolitului epuizat sînt tehnologiile 1 și 3; alegerea tehnologiei depinde de factorii arătați la descrierea fiecărei tehnologii din acest articol.



R. Z. Tudose

TRANSFER DE MASĂ ÎNSOȚIT DE REACȚIE CHIMICĂ ÎN SISTEME SOLID—FLUID NECATALITICE.

UN MODEL GENERAL

Reacțiile solid-fluid se întîlnesc destul de frecvent în industria chimică și metalurgică. Se pot da ca exemple: gazeificarea cărbunelui, combustia carburanților solizi, calcinarea minereurilor, reducerea oxidului de fier, oxidarea fierului cu vapori, regenerarea catalizatorilor, separarea unor compuși cu ajutorul schimbătorilor de ioni etc.

Deși importanța industrială a reacțiilor solid-fluid este evidentă, totuși există un număr redus de studii aplicabile în cinetica chimică și a vitezei de transfer de masă și de energie în aceste sisteme. Cauza o constituie, în primul rînd, lipsa unui model general care să redea complet mecanismul procesului și, în al doilea rînd, relațiile complicate privitoare la viteza reacțiilor chimice și a vitezelor de transfer de masă și de energie.

Atunci cînd modelul de reacție nu este corect ales, proiectarea reactorului făcută pe baza vitezei de reacție și a celorlalte mărimi determinate experimental poate să ducă la o exploatare necorespunzătoare a acestuia. Din acest punct de vedere, stabilirea unui model general care să cuprindă toate posibilitățile de desfășurare a unei reacții solid-fluid, necatalitice, prezintă o deosebită importanță. Această problemă constituie obiectul prezentei lucrări.

Reacția dintre un component înglobat în masa unei granule solide și un component conținut de o fază fluidă se desfășoară după următorul mecanism:

— Difuziunea reactantului fluid prin filmul limită ce înconjoară granula.

— Difuziunea reactantului prin porii granulei (stratul de cenușă și zona de reacție).

— Reacția chimică.

— Difuziunea produselor de reacție prin pori și prin filmul exterior al granulei spre masa fazei fluide.

Aceste procese se petrec în serie; din această cauză, viteza globală va fi determinată de procesul cel mai lent. În majoritatea cazurilor, reacțiile de acest tip sînt influențate simultan de mai multe trepte ale procesului. Treptele cele mai importante sînt difuziunea prin filmul exterior, difuziunea prin porii solidului și reacția chimică. În funcție de raportul între vitezele acestor procese elementare, procesul global se poate desfășura după mai multe modele.

Cinetica reacțiilor solid-fluid necatalitice de forma:

$$a\ A_{(g)} + B_{(s)} \rightarrow \text{produse}$$

se poate stabili pe baza unui model, care va reda mecanismul după care se desfășoară procesul în granulă. Astfel, pe baza modelului ales, se poate stabili un grup de ecuații care vor duce la relații cantitative între diverse variabile ale sistemului.

În prezent, reacțiile eterogene solid-gaz sînt descrise de două modele [1], care nu sînt aplicabile în toate cazurile. Majoritatea reacțiilor de acest tip se desfășoară după un alt model încă necunoscut. Modelele existente ca și modelul general care se propune și care le înglobează pe acestea ca pe niște cazuri particulare se referă la reacția unei singure granule sferice, a cărei mărime rămîne nemodificată în timpul procesului.

Înainte de a trece la descrierea modelelor din literatură și a noului model, se va discuta un model bazat pe un înalt grad de abstractizare, a cărui utilitate practică este îndoielnică, dar care este sugestiv pentru imaginarea unor modele care să redea în mare măsură procesul real.

Într-o granulă cu porozitate mare, la care viteza reacției chimice este extrem de lentă în comparație cu procesul de difuziune, reactantul fluid va difuza în toată masa solidului fără gradient de concentrație pe rază (fig. 1). Concentrația reactantului solid descrește treptat și uniform în întreaga granulă, pînă la conversie completă. Acesta este modelul perfect omogen.

Un model întîlnit în literatură sub denumirea de modelul cu miez nereacționat sau modelul eterogen a fost elaborat în 1955 de Yagi și Kunii [2]. Conform acestui model, reacția începe pe suprafața exterioară a granulei și se deplasează spre interior, lăsînd

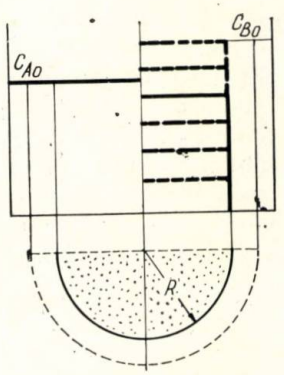


Fig. 1. Modelul perfect omogen.

în urmă un strat poros de produs sau de inert care va fi denumit cenușă (fig. 2).

În 1968, I s h i d a și W e n, pe baza modelului de regenerare a unei granule de catalizator, dat de A u s m a n și W a t s o n [4], au propus un model omogen îmbunătățit. Ei consideră că reacția are loc în toată masa granulei. Deoarece concentrația reactantului fluid descrește spre interior, după un oarecare timp, reactantul solid de pe suprafața exterioară va fi complet epuizat și va apărea un strat de cenușă, (fig. 3). Acest model se deosebește de modelul perfect omogen prin aceea că concentrația reactantului fluid variază cu raza granulei și, în consecință, va avea loc și o variație a concentrației reactantului solid. Drept urmare, reacția se desfășoară în două stadii distincte.

În primul stadiu reacția are loc în toată masa granulei. Sfîrșitul stadiului unu și începutul stadiului doi este marcat de conversia completă a reactantului solid pe suprafața exterioară a granulei și de apariția stratului de cenușă (fig. 3a).

Granula, în stadiul doi, conține două zone: zona de reacție și zona de cenușă. Reacția va avea loc numai în zona interioară, al cărei volum descrește continuu pînă la conversie completă (fig. 3b).

În figura 4 se dă profilul concentrației reactantului solid în cele două stadii ale reacției.

Se remarcă faptul că modelele existente prezintă o zonă de reacție formată fie dintr-o suprafață, fie dintr-un volum. În acest caz se poate preciza că grosimea zonei de reacție a modelului omogen este egală cu raza granulei, iar a modelului eterogen este egală cu zero.

Se consideră că esențială pentru caracterizarea modelului după care se desfășoară o reacție chimică solid-fluid necatalitică este grosimea relativă a zonei de reacție (adimensională), λ_r, adică raportul între grosimea zonei de reacție, δ_r, și raza granulei, R. Prin grosimea zonei de reacție se înțelege acea parte din raza granulei în care concentrația reactantului solid variază de la valoarea inițială la zero.

Modelul general care se propune este caracterizat prin grosimi relative ale zonei de reacție cuprinse între zero și unu — $0 \leqslant \lambda_r \leqslant 1$. Funcție de valoarea lui λ_r, se pot distinge trei mecanisme sau trei modele elementare de reacție.

Grosimea zonei de reacție depinde de viteza reacției chimice și de vitezele de difuziune a reactantului gazos prin stratul-limită exterior, prin stratul de cenușă și prin zona de reacție. Funcție de raportul între vitezele acestor procese, grosimea zonei de reacție poate avea valori cuprinse între zero și $R - 0 \leqslant \delta_r \leqslant R$ respectiv curba de variație a concentrației reactantului solid, cînd conversia acestuia pe suprafața exterioară este totală, poate avea diverse forme, ca în figura 5.

Linia *1* rezultă pentru reacții foarte rapide și viteze de difuziune mici. Procesul se desfășoară pe o suprafață. Grosimea zonei de reacție este egală cu zero, respectiv $\lambda_r = 0$. Acesta este modelul eterogen al lui Y a g i și K u n i i.

Curba 2 este caracteristică unui model a cărui zonă de reacție are o grosime mai mare de cît zero, dar mai mică decît raza granulei, respectiv $0 < \lambda_r < 1$.

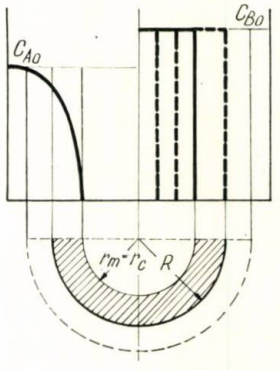


Fig. 2. Modelul eterogen a lui Y a g i și K u n i i.

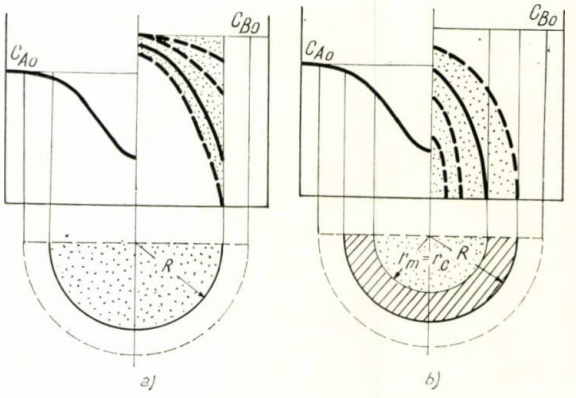


Fig. 3. Modelul omogen perfecționat Ausman-Watson-Ishida-Wen (AWIW).

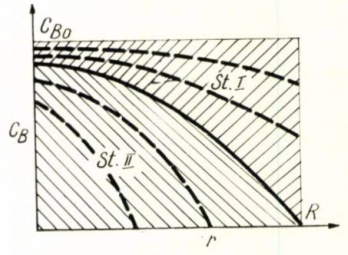


Fig. 4. Profilul concentrației reactantului solid în cele două stadii ale modelului AWIW.

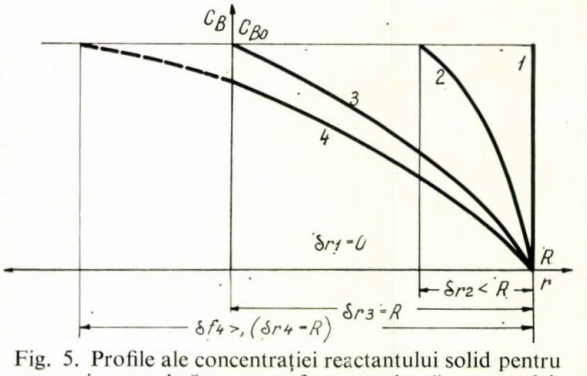


Fig. 5. Profile ale concentrației reactantului solid pentru conversie completă pe suprafața exterioară a granulei.

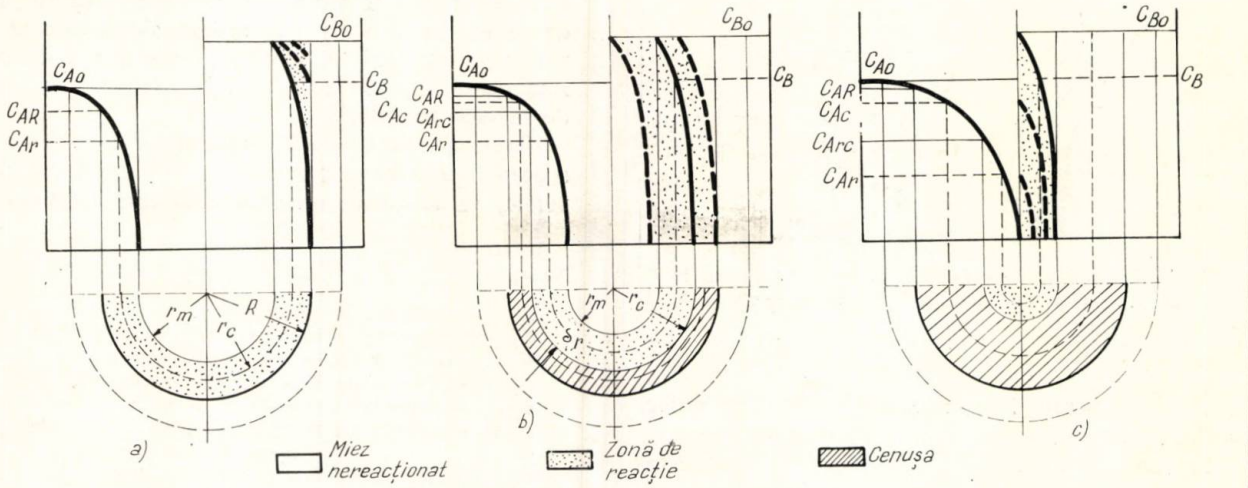


Fig. 6. Modelul omogen — eterogen.

Acest model, care se va denumi modelul omogen-eterogen sau intermediar, este necunoscut pînă în prezent, de aceea va fi descris mai pe larg.

Curbele 3 și 4 se obțin pentru reacții lente și viteze de difuziune mari. Grosimea zonei de reacție este egală cu raza granulei, respectiv $\lambda_r = 1$. Procesul se va desfășura în toată masa granulei conform modelului omogen AWIW.

Profilelor de concentrație a reactantului solid, date de curbele *3* și *4*, le corespund aceeași grosime relativă a zonei de reacție. Pentru a le putea diferenția, se introduce o nouă noțiune, și anume grosimea fictivă a zonei de reacție, δ_f, care poate avea valori cuprinse între unu și infinit. De exemplu, pentru curba 4, grosimea relativă fictivă a zonei de reacție va fi: $\lambda_f = (\delta_{f4}/R) > 1$.

În cele ce urmează se va prezenta modelul unei reacții eterogene pentru cazul cel mai complex, corespunzător domeniului $0 < \lambda_r < 1$ (fig. 6). Pentru acest caz, reacția are loc în trei stadii distincte: formarea, deplasarea și dispariția zonei de reacție. Fiecare stadiu este caracterizat prin apariția sau dispariția unei zone.

Stadiul de formare a zonei de reacție se caracterizează prin coexistența a două zone: zona miezului nereacționat și zona de reacție (fig. 6, a). Reactantul fluid difuzează în interiorul granulei și reacționează cu reactantul solid. Concentrația reactantului fluid fiind mai mare spre exterior, reactantul solid se va consuma mai repede și la un moment dat conversia pe suprafața granulei va fi totală. Conversia exterioară totală și apariția stratului de cenușă marchează sfîrșitul primului stadiu. Distanța de la suprafață pînă la punctul în care conversia este egală cu zero, constituie grosimea zonei de reacție.

În stadiul de deplasare a zonei de reacție, în interiorul granulei există trei zone: zona miezului nereacționat, zona de reacție și zona de cenușă, (fig. 6, b). Pe măsură ce reactantul gazos difuzează în interiorul granulei, reactantul solid se consumă și zona de reacție se deplasează spre centru: Stadiul se termină o dată cu dispariția miezului nereacționat.

Stadiul de dispariție a zonei de reacție se caracterizează prin coexistența zonei de reacție și a zonei de cenușă (fig. 6, c). Grosimea zonei de reacție se micșorează continuu ca urmare a consumării reactantului solid, iar grosimea stratului de cenușă crește continuu. Sfîrșitul stadiului este marcat de dispariția completă a zonei de reacție.

Profilurile concentrației reactantului solid în cele trei stadii ale reacției sînt date în figura 7.

În tabelă se face o sistematizare a modelelor elementare în funcție de valoarea grosimii relative a zonei de reacție și se stabilește dependența între stadiile reacției și numărul zonelor din granulă pentru toate modelele posibile de reacție.

TABELA MODELELOR DE REACȚIE

Stadiile reacției	Zone posibile în granulă	1	2	3	4
		Stadiile reacției și zonele din granula pentru diferite modele			
		$\lambda_r = 0$	$0 < \lambda_r < 1$	$\lambda_r = 1$ $1 < \lambda_f < \infty$	$\lambda_r = 1$ $\lambda_f = \infty$
Formarea zonei de reacție	Cenușă				
	Zona de reacție				
	Miez nereacționat				
Deplasarea zonei de reacție	Cenușa				
	Zona de reacție	$\delta_r = 0$			
	Miez nereacționat				
Dispariția zonei de reacție	Cenușa				
	Zona de reacție				
	Miez nereacționat				

Pentru $\lambda_r = 0$ reacția are loc într-un singur stadiu — stadiul de deplasare a zonei de reacție. În grnaulă coexistă trei zone, dintre care zona de reacție are o grosime egală cu zero.

În domeniul $0 < \lambda_r < 1$, reacția are loc în trei stadii, conform modelului omogen — eterogen descris.

Pentru $\lambda_r = 1$ sau $1 < \lambda_f < \infty$, reacția se desfășoară în două stadii, conform modelului omogen AWIW.

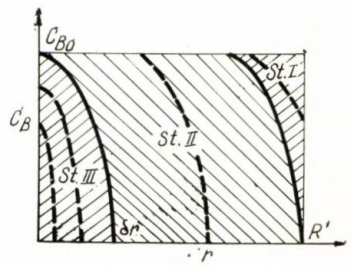


Fig. 7. Profilurile concentrației reactantului solid în cele trei stadii pentru modelul omogen — eterogen.

În sfîrșit, pentru $\lambda_f = \infty$ se obține modelul perfect omogen care nu prezintă interes practic.

Se constată că numărul de stadii pentru desfășurarea unei reacții solid—fluid, necatalitice, în general diferă de la model la model. El poate varia de la unu, pentru cele mai simple modele, pînă la trei, pentru modelul cel mai complex.

Pe baza celor arătate se poate trage concluzia că grosimea relativă a zonei de reacție constituie criteriul de bază pentru aprecierea modelului elementar după care se desfășoară o reacție solid—fluid, necatalitică. Numai valoarea lui δ_r nu poate constitui un criteriu pentru aprecierea modelului. Trebuie luată în considerație și raza granulei, deoarece pentru o reacție dată, deci pentru un δ_r dat, cu cît raza granulei este mai mare, un proces ce are loc după modelul omogen tinde să se desfășoare după modelul omogen—eterogen.

Modificarea raportului între vitezele proceselor elementare, în timpul reacției, duce la variații ale grosimii zonei de reacție și, eventual, la schimbarea modelului după care se desfășoară procesul global.

Un proces ce decurge după modelul omogen—eterogen poate fi întîlnit la arderea bucăților mari de lemn. În procesul de ardere sînt evidente trei zone: în interior— o zonă de lemn nears, înconjurată de o zonă de ardere, și în exterior — un strat de cenușă friabilă.

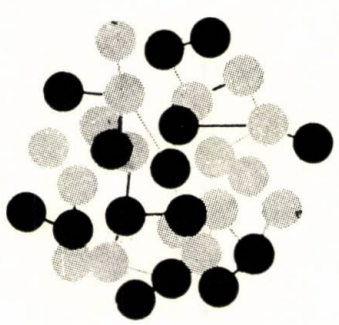
Tratarea matematică a modelelor elementare, în scopul determinării conversiei și a timpului de conversie, va constitui obiectul unei alte lucrări.

Notații

a — coeficient stoichiometric;
C_A — concentrația reactantului gazos;
C_{A0} — concentrația în masa fazei gazoase;
C_{Ac} — concentrația în stratul de cenușă;
C_{Ar} — concentrația în zona de reacție;
C_{Arc} — concentrația la interfața dintre zona de reacție și zona de cenușă;
C_{AR} — concentrația la suprafața granulei;
C_B — concentrația reactantului solid;
C_{B0} — concentrația inițială;
r — distanța de la centrul sferei (granulei);
r_c — raza la limita dintre zona de reacție și zona de cenușă;
r_m — raza la limita dintre miezul nereacționat și zona de reacție;
R — raza granulei;
δ_f — grosimea fictivă a zonei de reacție;
δ_r — grosimea zonei de reacție;
$\lambda_r = \delta_r/R$ — grosimea relativă a zonei de reacție;
$\lambda_f = \delta_f/R$ — grosimea relativă fictivă a zonei de reacție.

Bibliografie

1. Levenspiel, O. Tehnica reacțiilor în ingineria chimică, București, Ed. tehnică, 1967, p. 331.
2. Yagi, S. și Kunii, D. Fifth Symposium (International) on combustion, Reinhold, New York, 1955, p. 231.
3. Ishida, M. și Wen, C. Y. În: A.I.Ch.E.J., **14**, 1968, p. 311.
4. Ausman, J. M. și Watson, C. C. Chem. Eng. Sci., **17**, 1962, p. 323.
5. Primit la redacție: 6 aug. 1969.



M. Tertişco şi I. Şarlea

OPTIMIZAREA EXPERIMENTALĂ A REGIMURILOR TEHNOLOGICE ALE INSTALAŢIILOR-PILOT

Determinarea regimului optim de funcţionare a instalaţiilor tehnologice este o problemă care se pune încă din faza cercetărilor de laborator pentru elaborarea unui nou proces tehnologic şi, de asemenea, în faza instalaţiei-pilot cînd se caută combinaţia de valori ale parametrilor tehnologici care să asigure un regim optim de funcţionare a instalaţiei. În faza instalaţiei industriale se foloseşte, de obicei, o optimizare adaptivă a procesului, în vederea menţinerii în extrem a unui criteriu de optimizare (productivitate, preţ de cost, randament, consum specific etc.) în condiţiile modificării unor parametri ai procesului (activitatea catalizatorilor, compoziţia materiei prime etc.).

Optimizarea regimului tehnologic staţionar constă în determinarea acelor valori ale parametrilor procesului tehnologic x_1^*, $x_2^* \ldots x_n^*$ care să asigure valoarea optimă a unei mărimi y dependente de aceşti parametri, aceasta putînd fi, de exemplu, randamentul, conversia, preţul de cost etc. (fig. 1). Relaţia care exprimă dependenţa dintre variabila dependentă (de ieşire) y şi variabilele independente (în regim staţionar):

$$y = f(x_1, x_2, \ldots x_n), \qquad (1)$$

reprezintă modelul matematic staţionar al procesului. Reprezentarea geometrică a acestuia poartă denumirea de *suprafaţă de răspuns* şi este mai intuitivă decît expresia analitică [1] însă reprezentarea grafică a acesteia (fig. 2) se poate face numai pentru cazul $n < 3$.

Liniile de intersecţie a unor planuri orizontale paralele (situate la diferite niveluri, 10, 20% ...) cu suprafaţa de răspuns reprezintă liniile pe care $y = \text{ct}$, pentru diferite perechi de valori x_1, x_2. Aceste linii de izonivel (de nivel constant) în planul x_1, x_2 dau, de asemenea, o imagine asupra comportării funcţiei y.

Cînd modelul matematic $y = f(x_1, x_2 \ldots x_n)$ este cunoscut, determinarea regimului tehnologic optim se poate face simplu determinînd pe cale analitică valorile parametrilor x_1^*, $x_2^*, \ldots x_n^*$, care reprezintă coordonatele extremului funcţiei. Însă, în cazul multor procese tehnologice din industria chimică, modelul matematic nu este cunoscut, din care cauză trebuie să se recurgă la căutarea experimentală a valorilor parametrilor care asigură desfăşurarea optimă a procesului. Această problemă apare îndeosebi în cazul cercetărilor de laborator şi pe instalaţiile-pilot. Căutarea regimului optim al acestor procese este făcută în prezent folosind strategii de căutare complet neeficace, care necesită un volum mare de măsurări, ceea ce măreşte perioada de cercetare pe instalaţia-pilot sau de laborator (ajungînd din acest motiv la ordinul lunilor sau chiar al anilor). Strategia folosită în prezent constă în extinderea *experimentului monofactorial* de optimizare experimentală la procesele multifactoriale.

1. Experimentul monofactorial. Strategii optime

În prezent, majoritatea experimentatorilor, în căutarea valorii optime a funcţiei necunoscute

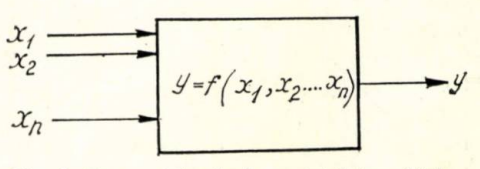


Fig. 1. Proces tehnologic cu intrări multiple.

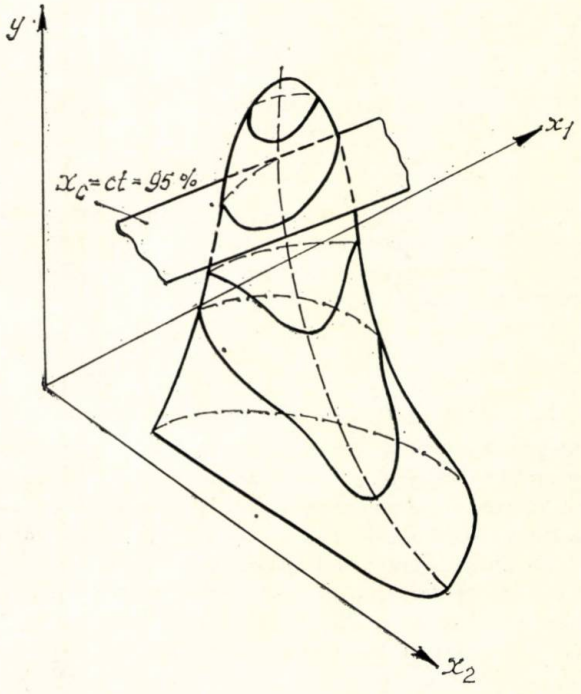


Fig. 2. Suprafaţa de răspuns în cazul unui proces bifactorial.

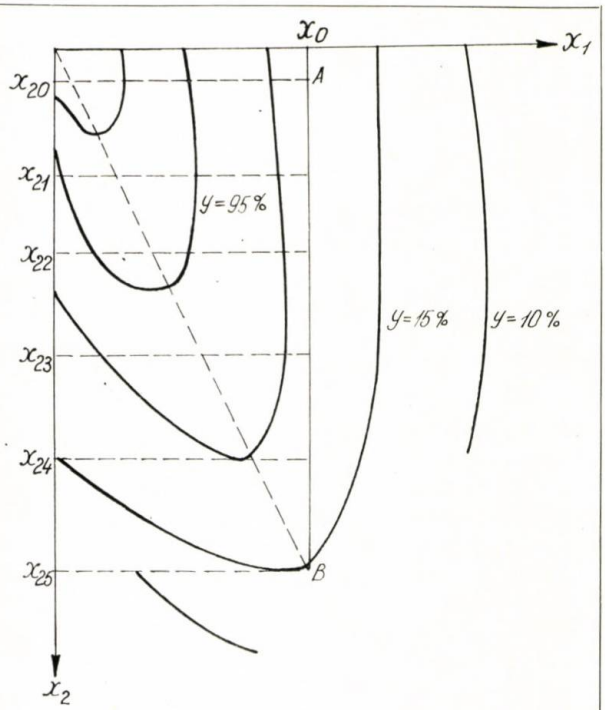


Fig. 3. Liniile izometrice ale unui proces extremal unimodal.

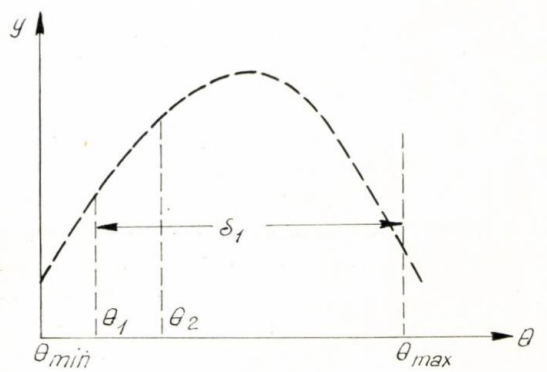


Fig. 4. Intervalul de nedeterminare în cazul a două măsurări.

$y = f(x_1, x_2 \ldots x_n)$, folosesc experimentul monofactorial prin metoda prezentată în figura 3, care implică determinarea extremului unor funcții de o singură variabilă:

$$y = f(x_1, x_2 = \text{ct}, \quad x_3 = \text{ct}, \ldots x_n = \text{ct});$$
$$y = f(x_2, x_1 = \text{ct}, \quad x_3 = \text{ct} \ldots x_n = \text{ct}); \ldots$$
$$y = f(x_n, x_1 = \text{ct}, \quad x_2 = \text{ct}, \ldots x_{n-1} = \text{ct}) \text{ etc.}$$

Experimentul prin intermediul căruia se determină extremul funcției $y = f(x)$ se numește mono factorial. Fie φ gradul de conversie la un reactor, iar θ-temperatura în zona de reacție și trebuie efectuate o serie de măsurări pentru a determina temperatura x^* la care y, respectiv φ, atinge valoarea maximă. În acest scop se fixează anumite valori temperatorii θ_1, $\theta_2 \ldots \theta_n$ între două limite admisibile θ_{min} (determinat de temperatura de amorsare a reacției) și θ_{max} (determinat, de exemplu, de amorsarea unor reacții secundare nedorite). Soluția neeficientă care se adoptă în programarea experimentului este ca punctele de măsurare θ_1, $\theta_2 \ldots \theta_n$ să fie egal distanțate, pasul adoptat fiind arbitrar. O asemenea soluție este complet neeconomică, deoarece măsurarea mărimii y în punctele θ_1, $\theta_2 \ldots \theta_n$ implică analize chimice extrem de laborioase și, de aceea, trebuie folosit un program optim de efectuare a măsurărilor confom unei *strategii optime de căutare a extremului.*

Pentru a putea aprecia eficacitatea strategiei adoptate în desfășurarea experimentului, se folosește intervalul nedeterminării și modul cum se modifică acesta pe parcursul desfășurării experimentului, în cazul uneia sau al alteia din strategiile adoptate, considerînd funcția $\varphi = f(\theta)$, unimodală.

De exemplu, în cazul menționat intervalul nedeterminării este $\theta_{max} - \theta_{min} = \delta_1$. Pe măsura efectuării unor măsurări, intervalul de nedeterminare se micșorează. De exemplu (fig. 4), dacă se efectuează două măsurări la θ_1 și θ_2, intervalul de nedeterminare rămas este acea parte din intervalul inițial δ_0 în care trebuie căutat în continuare extremul funcției $\varphi = f(\theta)$, adică $\delta_2 = \theta_{max} - \theta_1$. Regula generală este că:

$$\delta_n = \theta_{k+1} - \theta_{k-1} = \delta_n(\theta_k, K) \qquad (1)$$

în care θ_k este măsurarea în care din cele n se obține valoarea φ cea mai mare. Dacă s-ar efectua trei măsurări (fig. 5 *a*) și valoarea φ cea mai mare ar fi în θ_2, atunci intervalul care mai trebuie explorat este $\delta_3 = \theta_3 - \theta_1$, acesta fiind unul din cazurile posibile.

Un alt caz posibil ar fi ca în cadrul celor două măsurări, valoarea φ cea mai mare să fie la θ_1 și atunci $\delta_2 = \theta_2 - \theta_{min}$, iar pentru aceeași situație, în cazul a trei măsurări $\delta_3 = \theta_2 - \theta_{min}$, rezultînd intervale de nedeterminare mai mici decît în cazurile

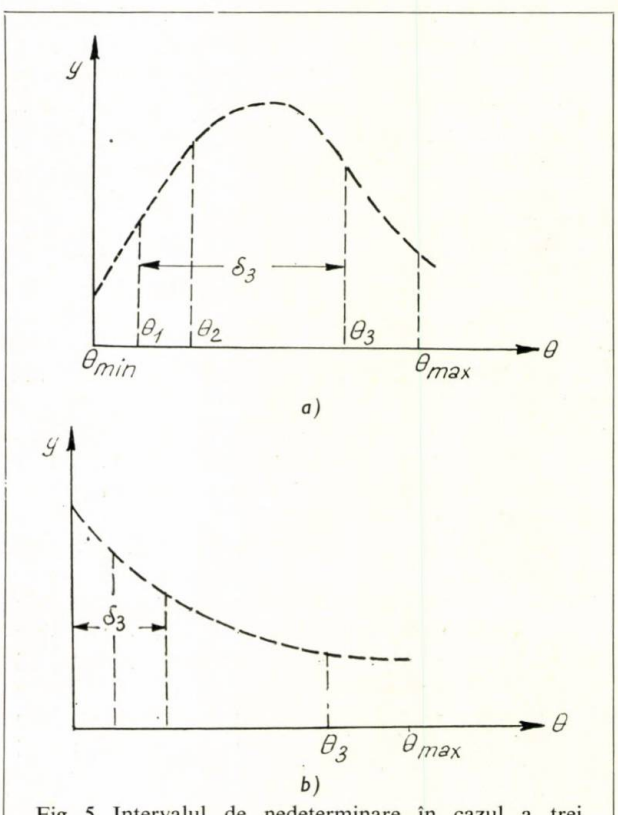


Fig. 5. Intervalul de nedeterminare în cazul a trei măsurări.

precedente (fig. 5, *b*). După cum se observă, acest interval de nedeterminare δ depinde atît de strategie (poziția θ_1, θ_2, ...), cît și de zona în care se găsește maximul funcției, dar intervalul cel mai mare dintre cele posibile nu mai depinde de poziția maximului, ci numai de strategia adoptată. Acest interval este:

$$\Delta_n(\theta_k) = \max_{1 \leqslant k \leqslant n} \{ \delta_n(\theta_k) \}, \qquad (2)$$

în care k este indicele valorii celei mai mari φ din n măsurări. De aceea, acest interval Δ de nedeterminare este ales ca indicator al eficacității strategiei de plasare a diferitelor măsurări (de programare a experimentului).

De exemplu, pentru cazul din figurile 5 *a* și 5*b*, indicatorul eficacității strategiei sau al programului de efectuare a măsurărilor este:

$$\Delta_n(\theta_1, \theta_2, \theta_3) = \max \{ \theta_2 - \theta_{min}, \theta_3 - \theta_1, \theta_{max} - \theta_2 \} = \theta_{max} - \theta_2.$$

Strategia optimă se va considera aceea care va asigura minimul indicatorului $\Delta_n(\theta_k)$.

Seria de valori ale temperaturii θ_k^* în cadrul strategiei optime va fi, deci, caracterizată de următorul interval al nedeterminării:

$$\Delta_n(\theta_k^*) = \Delta_n^* = \min_{\theta_k} \{ \Delta_n(\theta_k) \} = \min_{\theta_k} \left\{ \max_{1 \leqslant k \leqslant n} [\delta(\theta_k)] \right\} \qquad (3)$$

Una dintre strategiile optime de căutare experimentală a extremului este *metoda înjumătățirii succesive* a intervalului nedeterminării [1].

Pentru a micșora intervalul inițial de nedeterminare δ_1 trebuie efectuate cel puțin două măsurări, deoarece informația obținută în prima măsurare este complet inutilă pentru determinarea poziției celei de-a doua. Metoda înjumătățirii succesive constă în determinarea strategiei optime pentru o serie de două măsurări, și apoi aplicarea acestei strategii în continuare pentru fiecare următoare măsurare.

Fie măsurările θ_1 și θ_2 din figura 4, în care $\theta_1 < \theta_2$, al căror interval maxim al nedeterminării conform (2) este:

$$\Delta_2 = \max \{ \theta_2 - \theta_{min}, \theta_{max} - \theta_1 \}. \qquad (4)$$

După cum se observă, pentru orice valori $\theta_1 < \theta_2$ intervalul poate lua valori între $\delta_1 = \theta_{max} - \theta_{min}$ (cînd $\theta_1 = \theta_{min}$ și $\theta_2 = \theta_{max}$) și $\delta_2 = \delta_1/2$ (cînd atît θ_1, cît și θ_2 se găsesc în centrul intervalului). În toate celelalte cazuri intermediare $\delta_1 > \delta_2 > \delta_1/2$. Așadar, valoarea minimă a intervalului maxim Δ_2 este $\Delta_2^* = \delta_1/2$, dar aceasta nu poate fi realizată deoarece $\theta_1 < \theta_2$.

Întrucît măsurările θ_1 și θ_2 nu pot fi realizate ambele în centrul intervalului de nedeterminare θ_1 și θ_2 se realizează simetric în raport cu centrul (fig. 6), distanțate una de alta cu $\gamma = \theta_2 - \theta_1$, atît încît să mai poată fi observată o diferență între $\varphi_1 = f(\theta_1)$ și $\varphi_2 = f(\theta_2)$. În acest caz, conform (3) intervalul de nedeterminare optim:

$$\Delta_2^* = \Delta_2 \left[\left(\frac{\delta_1}{2} + \frac{\gamma}{2} \right), \left(\frac{\delta_1}{2} + \frac{\gamma}{2} \right) \right] = \frac{\delta_1}{2} + \frac{\gamma}{2}. \qquad (5)$$

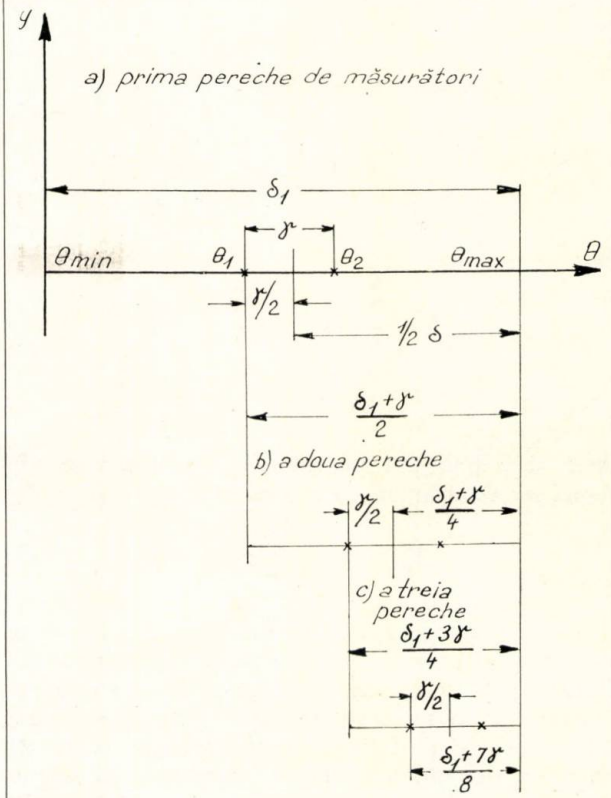


Fig. 6. Strategia înjumătățirii de realizare a experimentului monofactorial.

Următoarea pereche de măsurări se efectuează în jurul centrului noului interval de nedeterminare $(\delta_1/2 + \gamma/2)$, folosind aceeași regulă, astfel că după șase măsurări intervalul de nedeterminare se micșorează de aproximativ opt ori (fig. 6) devenind $\delta_1/8 + 7\gamma/8$. După un număr par de n măsurări, intervalul în care trebuie căutat extremul funcției $\varphi = f(\theta)$ este:

$$\gamma + (\delta_1 - \gamma) 2^{-\frac{n}{2}} \qquad (6)$$

Mai eficace decît metoda înjumătățirii sînt *metoda* Fibonacci redescoperită de Kiefer [2] și *metoda secțiunii de aur*, ambele avînd aproximativ același grad de eficacitate [1, 3].

În cazul proceselor caracterizate de mai multe variabile independente, folosirea metodei descompunerii în experimente monofactoriale nu este rațională, deoarece necesită un număr mare de măsurări, iar în unele cazuri, (ca cel din figura 3) nu permite determinarea extremului.

De aceea, au fost elaborate metode mai eficace pentru determinarea experimentală a extremului, cum este metoda Box-Wilson a experimentului multifactorial [4].

2. Experimentul multifactorial ortogonal

Funcția $y = f(x_1, x_2 \ldots x_n)$, care descrie procesul, poate fi descompusă într-o serie de puteri în jurul punctului de coordonate $(x_{10}, x_{20}, \ldots x_{n0})$,

corespunzător regimului tehnologic inițial, sub forma:

$$y = f(x_{10}, x_{20}, \ldots x_{n0}) + \sum_{j=1}^{n} \left(\frac{\partial j}{\partial x_j}\right)_{x_{j_0}} x_j + \\ + \sum_{i \neq j}^{n} \left(\frac{\partial^2 f}{\partial x_i \partial x_j}\right)_{\substack{x_{j_0} \\ x_{j_0}}} x_i x_j + \frac{1}{2} \sum_{j=1}^{n} \left(\frac{\partial^2 f}{\partial x_j^2}\right)_{x_{j_0}} x_j^2 + \ldots \quad (7)$$

sau:

$$Y_e = \alpha_0 + \sum_{j=1}^{n} \alpha_j x_j + \sum_{i \neq j}^{n} \alpha_{ij} x_i x_j + \\ + \sum_{i=1}^{n} \alpha_{ij} x_j^2 + \ldots \quad (8)$$

Dacă se reține din polinomul de aproximare (8) numai termenii liniari, acesta devine:

$$Y_e = \alpha_0 + \sum_{j=1}^{n} \alpha_j x_j . \quad (9)$$

Întrucît nu se cunoaște modelul matematic al procesului sub forma (1), el se poate determina experimental sub forma (9), care este o grosolană aproximare a primului. Aceasta, însă, poate fi de mare utilitate pentru programarea experimentului, de determinare a extremului, folosind metoda gradientului (a drumului de pantă maximă). Acest polinom (9) reprezintă modelul liniar al procesului, iar experimental se determină o aproximare a acestuia:

$$Y_a = \sum_{i=0}^{n} a_i x_i, \quad (10)$$

în care x_0 este o variabilă fictivă care ia în totdeauna valoarea $+1$, iar a_1, $a_2 \ldots a_n$ sînt aproximații ale coeficienților α_j.

Ecuația (10) reprezintă un hiperplan, tangent (în punctul inițial) la hipersuprafața de răspuns reală (1) și descrie cu o precizie admisă suprafața de răspuns în zona din jurul punctului de tangență, de coordonate $(x_{10}, x_{20} \ldots x_{n0})$.

Pentru determinarea coeficienților a_i se efectuează un experiment în care se fixează anumite valori variabilelor x_i și se măsoară valoarea corespunzătoare a funcției y.

Coeficienții polinomului (10) fiind determinați aplicînd criteriul Gauss al abaterii medii pătratice minime:

$$\varepsilon^2 = \frac{1}{N} \sum_{k=1}^{N} (Y_k - a_0 x_{0k} - a_1 x_{1k} \ldots - a_n x_{nk}) = min. \quad (11)$$

Adică, trebuie determinate asemenea valori ale coeficienților care să asigure minimul abaterii pătratice, respectiv să îndeplinească condiția:

$$\frac{\partial \varepsilon^2}{\partial a_0} = 0; \quad \frac{\partial \varepsilon^2}{\partial a_1} = 0; \quad \ldots \frac{\partial \varepsilon^2}{\partial a_n} = 0 \quad (12)$$

Dacă valorile pe care le iau în cadrul experimentului variabilele independente x_i îndeplinesc condiția:

$$\sum_{k=1}^{N} x_{ik} x_{jk} = 0 \quad \text{pentru } i \neq j, \quad (13)$$

($K = 1,2 \ldots N$-numărul de măsurări) experimentul se numește ortogonal, iar ecuațiile normale (12) devin:

$$a_i \sum_{k=1}^{N} x_{i_k}^2 = \sum_{k=1}^{N} x_{i_k} y_k . \quad (14)$$

Relațiile de calcul al coeficienților a_i sînt simple și coeficienții calculați nu sînt intercorelați, deoarece pentru calculul lor se folosesc numai valorile variabilelor x_{i_k} cu același indice:

$$a_i = \frac{\sum_{k=1}^{N} x_{i_k} y_k}{\sum_{k=1}^{N} x_{i_k}^2} \quad (15)$$

B o x și W i l s o n [4] au elaborat o metodologie de organizare a experimentului ortogonal. Așa, de exemplu, în cazul experimentului ortogonal la două niveluri, se stabilesc, pentru variabilele independente, cele două valori-limită (extremele X_{iM} și X_{im}) pe care le pot lua în cadrul experimentului. Experimentul constă din efectuarea diferitelor măsurări ale mărimii Y_k corespunzătoare diferitelor combinații ale valorilor variabilelor independente. În cazul a două variabile independente x_1 și x_2 care pot lua fiecare o valoare maximă (x_{1M} și x_{2M}) sau o valoare minimă (x_{1m} și x_{2m}) se pot realiza 2^2 măsurări. Matricea de programare a experimentului care conține valorile pe care le iau variabilele în cadrul experimentului este prezentată în tabela 1.

Tabela 1

PROGRAMAREA EXPERIMENTULUI BIFACTORIAL ORTOGONAL

Nr. măsurat, k	Valoarea fixată a variabilei independente		Valoarea măsurată a variabilei y_k
	x_{1k}	x_{2k}	
1	X_{1m}	X_{2m}	y_1
2	X_{1m}	X_{eM}	y_2
3	X_{1M}	X_{em}	y_3
4	X_{1M}	X_{2M}	y_4

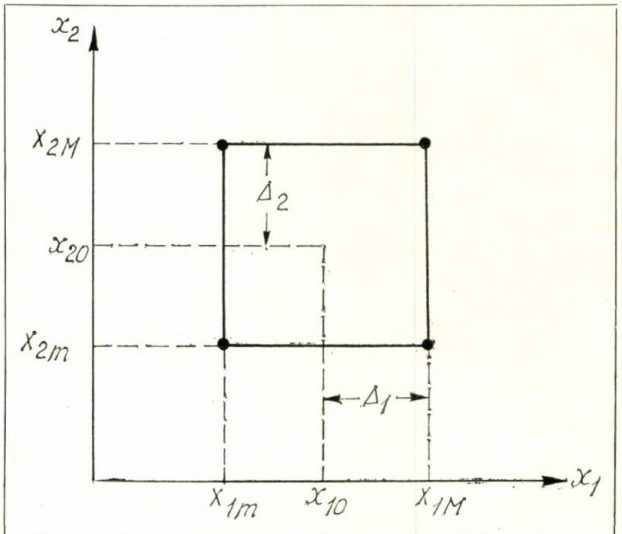


Fig. 7. Reprezentarea grafică a programului unui experiment ortogonal tip 2^2.

În planul variabilelor, x_1, x_2 (fig. 7) punctele de coordonate (x_{1M}, x_{2M}), (x_{1M}, x_{2m}), (x_{1M}, x_{2m}), (x_{1m}, x_{2m}) reprezintă punctele în care se efectuează măsurări. Punctul de coordonate (x_{10}, x_{20}) reprezintă centrul experimentului și corespunde, de obicei, regimului nominal de desfășurare a procesului tehnologic. Mărimile Δ_1 și Δ_2 reprezintă pasul sau unitatea de variație a mărimilor de intrare x_1 și x_2. Prin urmare, în cadrul experimentului factorial de tipul 2^r cele r variabile ale procesului iau următoarele două valori:

$$x_{i_{1,2}} = x_{i0} \pm \Delta_i$$

În programarea experimentului și în calculele de prelucrare a datelor se folosesc variabile centrate și normate. Prin translatarea originii planului în centrul experimentului se obțin valorile centrate ale variabilelor $\overset{0}{x}_i = x_i - x_{i0}$, iar prin normare (exprimarea valorilor variabilelor independente în unități de variație Δ) se obțin variabilele:

$$u_i = \frac{\overset{0}{x}_i}{\Delta_i} = \frac{x_i - x_{i0}}{\Delta_i} \qquad (16)$$

Variabilele normate iau în cadrul experimentului valorile $+1$ și -1 și matricea de programare este cea din tabela 2, iar polinomul (10) devine:

$$y_a = b_0u_0 + b_1u_1 + b_2u_2 + b_{12}u_1u_2, \qquad (17)$$

Tabela 2

PROGRAMUL EXPERIMENTULUI DE TIP 2^2 ÎN VARIABILE NORMATE

Nr. măs.	o	U_1	U_2	U_1U_2	Y_{e_k}
1	+1	−1	−1	+1	y_1
2	+1	−1	+1	−1	y_2
3	+1	+1	−1	−1	y_3
4	+1	+1	+1	+1	y_4
	$\varepsilon u_1 = 0$	$\varepsilon u_2 = 0$	$\varepsilon u_1 u_2 = 0$		

în care coeficienții se determină cu relațiile:

$$b_i = \frac{\sum_{k=1}^{N} u_{ik}y_k}{N}\ ;\ b_{ij} = \frac{\sum_{k=1}^{N} u_{i_k}u_{j_k}y_k}{N} \cdots \qquad (18)$$

Pentru a trece la variabile nenormate se introduc în (17) expresiile u_i din (16), obținîndu-se astfel modelul sub forma (10). Se pot astfel programa experimente ortogonale pentru orice număr de variabile independente [5].

3. Metoda gradientului de determinare a extremului

Cunoscîndu-se modelul matematic liniar al procesului (10) se poate determina gradientul funcției (1) în punctul inițial (x_{10}, $x_{20} \ldots x_{n0}$). Gradientul funcției (1) în punctul inițial este un vector care se găsește în hiperplanul descris de (10) care este tangent la suprafața de răspuns (1). Pe direcția gradientului, adică pe *linia de pantă maximă*, funcția y are viteza de creștere cea mai mare și, ca atare, deplasarea regimului de funcționare pe această linie este calea cea mai scurtă de găsire a regimului optim.

Dacă $y = \sum_{i=1}^{n} a_iu_i$, atunci ecuația parametrică a liniei de pantă maximă este în sistemul de coordonate u_i:

$$\begin{aligned} u_1 &= a_1\,\lambda \\ u_2 &= a_2\,\lambda \\ u_n &= a_n\,\lambda \end{aligned} \qquad (19)$$

în care λ este parametrul liniei de pantă maximă, iar în sistemul de coordonate x_i avînd în vedere (17), ecuația parametrică este:

$$\begin{aligned} x_1 &= x_{10} + \Delta_1a_1\,\lambda \\ x_2 &= x_{20} + \Delta_2a_2\,\lambda \\ x_n &= x_{n0} + \Delta_na_n\lambda \end{aligned} \qquad (20)$$

Astfel, dînd diferite valori parametrului λ se determină valorile variabilelor x_i, care asigură ca funcția y să ia valori numai pe linia de pantă maximă pînă se atinge extremul. De aceea, pentru determinarea regimului tehnologic optim, după realizarea unui experiment multifactorial și determinarea modelului matematic liniar (10), se efectuează deplasarea spre extrem pe linia de pantă maximă variind simultan variabilele x_1, $x_2 \ldots x_n$ (variind λ) în comformitate cu relațiile (20). Aceasta este calea cea mai rapidă de a deplasa regimul tehnologic al procesului într-o zonă în care se găsește regimul optim.

De obicei, în această zonă se efectuează un experiment factorial la trei niveluri care permite determinarea unui model matematic adecvat exprimat printr-un polinom neliniar (5).

Bibliografie

. Douglas, J. W. Optimum seeking methods. Pretince – Hall Inc Englewood Cliffs New York, 1964.
2. Kiefer, J. Sequențial minimax search for a maximum. În: Proc. Am. Mathematical Society, nr. 4, 1953, p. 502.
3. * * * The golden section phyllotaxis and wythoff's game. În: Scripta Mathematica, 1954, p. 135–143.
4. Box, G. E. și Wilson, K. B. The experimental attainment of optimum hemaeca, 1954, p. 135–143.
4. Box, G. E. și Wilson, K. B. The experimental attainment of optimum conditions. În: J. of Royal Statistical Society, nr. 13, 1951, p. 1.
5. Nalimov, V. V. și Cernova, N. A. Statisticeskie metodî planirovania ekstremalnîh eksperimentov. Izd Nauka, Moskva, 1965.

RECENZII

Gmelings Handbuch der anorganischen Chemie, Silber, Teil A. Lieferung 1 (**Manualul lui Gmelings de Chimie anorganică**, „Argintul", partea A, secţiunea 1), ediţia a 8-a, complet prelucrată, Verlag Chemie, GMBH, Weinheim/Begstr., 144 p. „Argintul", notat în sistemul adoptat cu nr. 61, formează un nou şi actual volum din manualul lui Gmelings, care, în trei părţi cuprinde o monografie completă şi modernă a acestui metal nobil. În partea A, cu trei secţiuni este tratat elementul, în partea B, probabil tot cu trei secţiuni, se prezintă compuşii, inclusiv cei de coordinaţie ai argintului, iar un volum special va fi destinat aliajelor. Cartea prezentată, — partea A, secţiunea 1, — începe ca introducere cu un istoric al argintului şi compuşilor săi (primele apariţii, zăcăminte din timpurile vechi, minereuri de argint, extragere, analize, folosire în practică, argintul ca standard monetar, consideraţii teoretice etc.). Principalele capitole din carte sînt însă: „Cosmochimia", „Geochimia", „Minerale" şi „Zăcăminte". Ca bază pentru înţelegerea cosmochimiei şi geochimiei sînt indicate conţinuturile de argint în soare, stele, roci, minerale şi ape. Urmează apoi descrierea comportării argintului la diferenţieri şi formări de zăcăminte, la procese de dezagregări şi sedimentări, precum şi la metamorfoza rocilor. Toate mineralele de argint sînt indicate cu parageneză şi proprietăţi fizice; conţinutul lor în argint este menţionat în tabele.

Un capitol special este rezervat statisticilor de producţie şi zăcămintelor celor mai importante din punct de vedere economic. Prezentarea acestor zăcăminte, inclusiv producţia lor, se face după continente şi ţări.

Ca şi alte volume ale acestei enciclopedii, lucrarea de faţă cuprinde o bibliografie extrem de completă şi adusă la zi (pînă la sfîrşitul anului 1968 şi uneori chiar mai recent). Tabla de materie în două limbi (germană şi engleză), precum şi subtitlurile, adnotate la marginea textului, în limba engleză, contribuie la valoarea de auxiliar preţios de documentare al acestei părţi din manualul de Chimie anorganică a lui Gmelings.

G. Charlot: **„Les réactions chimiques en solutions". L'analyse qualitative minérale** (Reacţii chimice în soluţii. Analiza calitativă anorganică). VI-e édition, Masson, Paris, 1969, 468 p.

Cunoscut autor a unor numeroase lucrări fundamentale din domeniul chimiei analitice („Les réactions électrochimiques", „Cours de Chimie analytique générale" etc.), în lucrarea de faţă tratează aspectele de bază ale analizei chimice calitative anorganice.

Lucrarea cuprinde trei părţi. În prima parte — generalităţi — sînt tratate bazele teoretice ale reacţiilor în fază omogenă (oxidanţi şi reducători, acizi şi baze, complecşi şi aciditate, complecşi şi oxido-reducere, oxido-reducere şi aciditate), reacţiile cînd sînt mai multe faze (reacţii de precipitare, reacţii în prezenţa unui al doilea dizolvant, schimbători de ioni etc.), precum şi echilibrele nerealizate (reacţii lente, indicatori şi reactivi, relaţii între proprietăţi şi structură).
Partea a doua se ocupă de proprietăţile chimice şi de caractristicile ionilor (grupa metalelor alcaline, alcalino-pămîntoase, metalele preţioase, compuşi ai oxigenului, compuşi cu sulf, compuşi ai halogenilor, ai fosforului, ai carbonului etc.).
Partea a treia se ocupă de tehnica şi mersul analizei calitative.
Două aspecte de bază se desprind din lucrare:

— fundamentarea riguroasă a reacţiilor analitice;

— folosirea celor mai noi şi mai sensibili reactivi de identificare.

Cu alte cuvinte, lucrarea tratează analiza calitativă prin prisma celor mai moderne cuceriri ale chimiei. Însăşi clasificarea materialului reflectă acest punct de vedere al autorului.
Indicarea valorilor constantelor de echilibru, a valorii potenţialelor redox, precum şi folosirea a numeroase grafice care descriu sugestiv echilibrele folosite, conferă lucrării nu numai un înalt nivel de expunere, dar şi o uşoară accesibilitate, făcînd-o unică printre toate lucrările similare apărute pînă în prezent.
Adăugînd la nivelul ştiinţific ridicat şi condiţiile grafice ireproşabile, lucrarea se recomandă atît studenţilor şi cadrelor didactice din învăţămîntul superior şi din institutele de cercetări, cît şi chimiştilor analişti din laboratoarele uzinale.

KÉKEDY, L. **„Analiza fizico-chimică".** Ed. didactică şi pedagogică, Bucureşti, 1969, 320 p.
„Exprimîndu-se că în lucrare se expun un număr de metode de investigaţie care formează o disciplină cunoscută şi sub alte denumiri decît cea din titlul cărţii", autorul s-a gîndit desigur la: „metode fizico-chimice de analiză", la „metode fizice de analiză" sau la „analiza instrumentală". Întrucît este vorba de separarea şi determinarea compoziţiei sau a structurii substanţelor chimice, titlul dat de autorul lucrării pare a fi raţional ales, căci, într-adevăr, aşa cum se exprimă şi autorul: „concepţia actuală tinde să considere că acest domeniu intră şi în preocupările chimiei analitice moderne, metodele respective fiind surse de informare analitică utilizate pentru caracterizarea multilaterală şi controlul substanţelor".
În cele trei mari capitole, lucrarea se ocupă de cele mai uzuale metode electrochimice, optice şi termice. Intenţia de a se consemna pe cît posibil progresul ştiinţei în toate domeniile tratate a impus tratarea mai dezvoltată a metodelor electrochimice.
Capitolul metodelor electrochimice se ocupă de: separări şi determinări prin electroliză, analiză culorimetrică, polarografică titrări amperometrice, cronopotenţiometrie, analiză prin redizolvare anodică, potenţiometrie, conductometrie şi metode bazate pe determinarea constantei dielectrice.
În capitolul metodelor optice se tratează colorimetria, polarimetria, spectroscopia de emisie, fotometria în flacără, spectroscopia de absorbţie atomică, spectroscopia cu raze X, turbidimetria, nefelometria, refractometria, interferometria şi polarimetria.
În capitolul metodelor termice sînt tratate: titrarea crioscopică şi entalpimetrică, analiza termogravimetrică şi termodiferenţială.
Fiecare metodă sau capitol este însoţit de o bibliografie la zi. Lucrarea este precedată de un capitol introductiv în care, pe lîngă o caracterizare generală a metodelor analitice şi a instrumentelor de măsură, se fixează cadrul general al chimiei analitice şi al analizei fizico-chimice.
Lucrarea se sprijină pe un material grafic bine ales şi se adresează studenţilor şi chimiştilor din diferite laboratoare.

BUTT, M. IU şi RAŞCOVICI, N. L. **„Întărirea lianţilor".** Traducere din limba rusă. Ed. tehnică, Bucureşti, 1969, 256 p., 156 fig., 30 tabele, format 200× 145 mm.
Destinată cercetătorilor şi tehnologilor din industria materialelor de construcţii, cartea prezintă anumite particularităţi care atrag atenţia cititorilor din domenii mai diferite, prin modul în care sînt abordate problemele de bază ale lianţilor. Astfel, studiul amănunţit al sistemelor binare $CaO-H_2O$, $MgO-H_2O$ şi SiO_2-H_2O este deosebit de important pentru cercetătorii şi tehnologii care activează în cele mai variate industrii anorganice, de la fabricarea sodei la cea a pigmenţilor, de la obţinerea oxizilor refractari la îngrăşăminte minerale şi săruri. Diagramele de stare la diverse temperaturi şi presiuni, solubilităţile formelor hidratate şi studiul cristalizării precipitatelor constituie un material documentar de primă necesitate pentru cei amintiţi. Dacă se menţionează că sînt prezentate şi influenţele diferiţilor electroliţi în studiul echilibrului $Me(OH)_2 \rightleftarrows MeO + H_2O$ se conturează tabloul complet al problemelor abordate în carte. Sistemele ternare $CaO-SiO_2-H_2O$ şi $MgO-SiO_2-H_2O$ sînt studiate cu multă competenţă, scoţînd în evidenţă fazele formate pe baza celor mai recente date ştiinţifice. Un loc aparte îl ocupă procesele de hidratare care au loc la variaţii de temperatură şi presiune, precum şi solubilitatea compuşilor separaţi. Apariţia fenomenelor de sintetizare este examinată foarte atent şi capătă un interes deosebit pentru aceia care urmăresc procesele în fază solidă dezvoltate atît de mult în industriile anorganice în ultimii ani.
Partea a doua a cărţii se adresează numai specialiştilor în lianţi, fiind consacrată întăririi produselor pe bază de var şi ciment portland.
În studiul sistemelor binare şi ternare amintite, autorii folosesc datele analizei roentgenografice şi spectroscopiei în infraroşu, ale microscopiei electronice şi radiochimice, ale rezonanţei magnetice nucleare şi rezonanţei paramagnetice electronice. Numeroase date termodiferenţiale întregesc studiul fazelor formate, pentru identificarea acestora sau urmărirea modificărilor lor sub acţiunea căldurii. Aceste metode moderne folosite de autorii monografiei dau lucrării o amprentă de mare actualitate.

C. Manoliu, Felicia Petruc şi Ov. Popescu

APLICAŢII ALE SPECTROMETRIEI DE ABSORBŢIE ÎN INFRAROŞU LA SITELE MOLECULARE DE 4 Å

Spectroscopia de absorbţie în infraroşu a fost mult extinsă şi la studiul analitic al substanţelor anorganice, prin obţinerea spectrelor direct pe substanţa solidă [1]. Au fost cercetate numeroase săruri minerale, constatîndu-se existenţa unor benzi de absorbţie specifice diverselor grupări, ca: sulfaţi, iodaţi, carbonaţi, silicaţi etc. [4].

Deoarece în literatura de specialitate se aminteşte de obţinerea spectrelor de absorbţie în infraroşu ale zeoliţilor artificiali [2, 3] sau, cum se mai numesc, site moleculare, s-a încercat aplicarea acestei metode de investigaţie la procesul de fabricare a sitelor moleculare de 4 Å. Sitele studiate au fost obţinute pe două căi; fie plecînd de la un alumosilicat natural, caolin de Aghireş, prin tratamente adecvate termice şi chimice, cînd se obţin sitele SMP-1, fie plecînd direct de la soluţii de aluminat de sodiu şi de silicat de sodiu [7], cînd se obţin sitele SMP-2. Ambele au compoziţia generală dată de formula:

$$Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot nSiO_2 \cdot mH_2O,$$

în care n poate varia de la 2 la 12, iar m poate avea valori pînă la 7.

Cercetările au avut drept scop să urmărească, prin studiul spectrelor în infraroşu, modificările pe care le suferă caolinul pînă ce devine sită moleculară, şi să stabilească identitatea şi calitatea sitei moleculare obţinute.

Partea experimentală s-a realizat folosind un spectrofotometru de absorbţie în infraroşu U.R.-10 C. Zeiss Jena, cu dublu fascicul, înregistrările făcîndu-se în domenile cuprinse între 400—1 600 şi 3 450—3 650 cm^{-1}.

Înregistrarea spectrogramelor sitelor moleculare cît şi a materiei prime folosite la obţinerea lor a fost făcută pe probe sub formă solidă, obţinute prin presarea materialului de analizat înglobat în bromură de potasiu, folosind tehnica descrisă de B r ü g e l [4] cu observaţiile lui R ö p k e [5].

Diluţia probei în bromură de potasiu fiind de 0,5%, probele au fost preparate prin cîntărirea a 0,010 g material de analizat şi 1,990 g bromură de potasiu. Amestecul cîntărit a fost supus omogenizării într-un vibrator electromagnetic C. Zeiss Jena, cu un timp de vibrare de 2 min. Pentru o pastilă se cîntăresc 0,50 g din acest amestec, presîndu-se în matriţă la 120 kgf/cm^2.

În figura 1 sînt redate spectrul caolinului de Aghireş şi spectrul indicat de M ö e n k e [6] pentru un caolinit de Börtewitz cristalizat triclin, avînd compoziţia: $Al_4[(OH)_8Si_4O_{10}]$. Cele două spectre de absorbţie sînt destul de asemănătoare. Diferenţierele ce se observă sînt uşor de explicat atît datorită provenienţei diferite a celor două probe, cît şi faptului că caolinul de Aghireş mai conţine oxid de fier şi oxid de calciu, elemente care evident lipsesc din caolinitul studiat de M ö e n k e.

Benzile caracteristice de absorbţie ale celor două spectre sînt explicate ca fiind rezultatul energiei oscilaţiilor legăturilor Si—O, Si—O—Al şi Al—OH. Astfel, benzile de absorbţie de la 435, 475, 800, 1 012, 1 032 şi 1 108 cm^{-1} se datoresc legăturilor Si—O, cele de la 542, 760 şi 800 cm^{-1} corespund lanţului Si—O—Al, iar legăturii Al—OH îi corespunde banda de absorbţie de la 940 cm^{-1} [6].

Deoarece în procesul tehnologic de obţinere a sitei moleculare din caolin aceasta este supusă unei operaţii de calcinare, în figura 2 s-au redat spectrul de absorbţie al caolinului de Aghireş ca atare (pre-

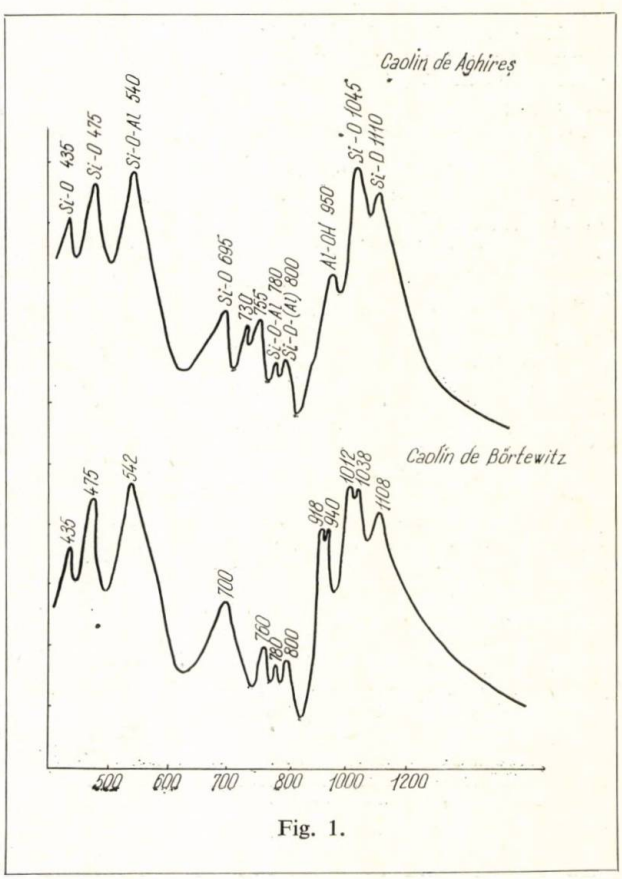


Fig. 1.

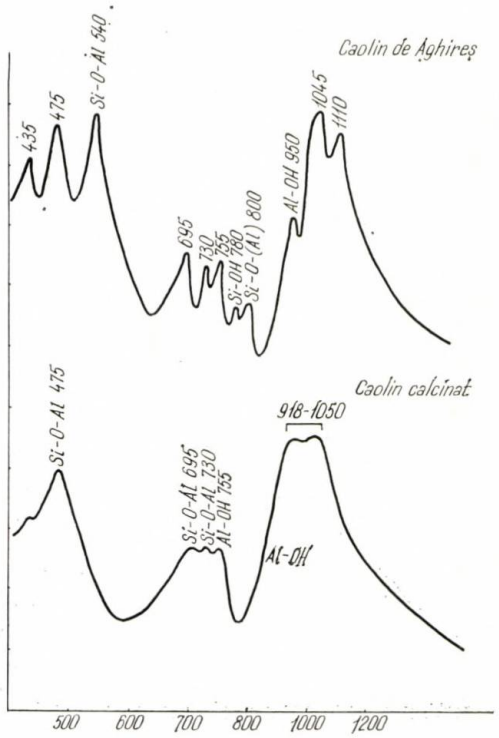


Fig. 2.

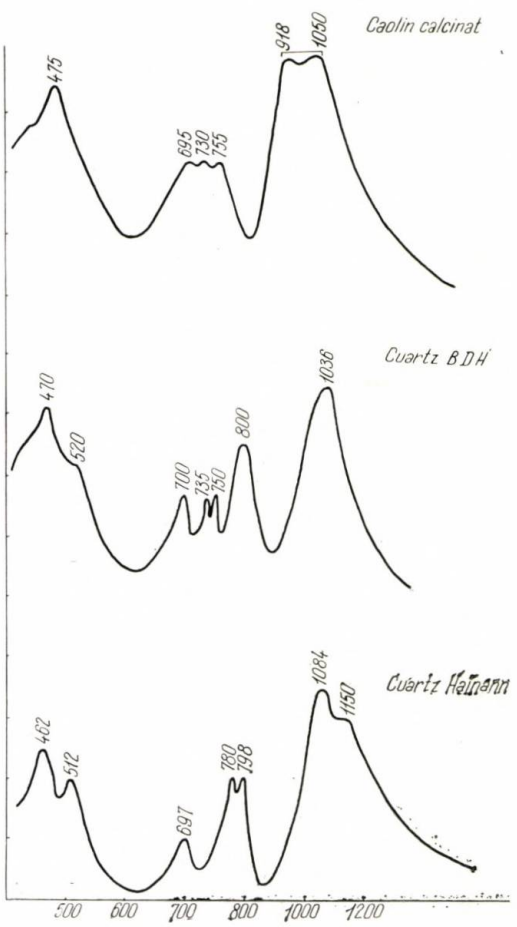


Fig. 3.

zentat de altfel și în figura 1), precum și spectrul acestuia după o calcinare timp de 2 ore la 600—650°C.

Se observă că edificiul rețelei cristaline este puternic modificat. Toate benzile de absorbție, datorită legăturilor Si—O—Al și Al—OH, dispar complet, rămînînd, de fapt, un schelet de bioxid de siliciu, desigur cu modificările datorate prezenței aluminei Al_2O_3 în proporție de peste 30%. În figura 3 se redă spectrul de absorbție al caolinului de Aghireș calcinat, alături de un spectru al unei probe de cuarț nativ (produs livrat de firma B.D.H.) și un spectru înregistrat de M ö e n k e [6] pentru o varietate de cuarț din insulele Hainan. Însăși proveniența diferită a două probe de cuarț (B.D.H. și Hainan) duce la apariția unor modificări în spectrele de absorbție, alura generală însă a acestor spectre fiind destul de asemănătoare cu spectrul caolinului calcinat, ținînd seamă de prezența oxidului de aluminiu, încît se confirmă că după calcinarea caolinului rămîne un schelet de bioxid de siliciu afectat în parte și el de temperatura de calcinare.

Tratarea ulterioară a acestui caolin calcinat cu o soluție de hidroxid de sodiu în condiții de lucru bine stabilite duce, în final, la obținerea sitei moleculare de 4 Å — S.M.P.-1.

În figura 4 sînt înscrise spectrul sitei S.M.P.-1 și spectrul unei site moleculare de 4 Å de tip Linde (produs al firmei B.D.H.). De la prima examinare a spectrului de absorbție al sitei S.M.P.-1 se observă cinci benzi de absorbție distincte, datorite oscilațiilor lanțurilor de legătură noi formate de Si—O—Al la 550, 675 și 745 cm^{-1} și benzile de absorbție de la 1 620 și 3 550 cm^{-1} caracteristice prezenței grupărilor OH din moleculele de apă.

În cazul sitei Linde se constată prezența aceloraşi benzi, cu diferența că această ultimă sită, fiind proaspăt activată, benzile de absorbție de la 1 620 și 3 550 cm^{-1} sînt mult atenuate.

Puternica asemănare dintre aceste două spectre dovedește cu prisosință că prin tratarea caolinului de Aghireș calcinat cu hidroxid de sodiu s-a obținut o nouă structură cristalină proprie sitelor moleculare de 4 Å. Acest fapt arată că studierea spectrului de absorbție în infraroșu permite să se obțină într-un mod simplu date sigure asupra identității produsului final obținut. De altfel, cercetarea altor site moleculare de 4 Å, produse de diferite firme, au arătat o analogie perfectă a spectrelor de absorbție cu cele înscrise în figura 4.

O examinare atentă a aspectului prezentat de spectrul de absorbție al sitelor moleculare de 4 Å scoate în evidență banda de absorbție care oscilează în jurul valorilor de 540—570 cm^{-1} ca fiind banda cea mai reprezentativă care apare o dată cu noua structură realizată. Acest lucru a făcut ca această bandă să fie socotită ca o bandă de absorbție caracteristică de către F r i e d r i c h și colaboratorii [3]. Această bandă de absorbție se datorește, după cum s-a mai arătat, legăturilor lanțului Si—O—Al.

În figura 5 sînt înscrise spectrul sitei moleculare S.M.P.-1, preparată din caolin (prezentat în figura 4) și spectrul sitei moleculare S.M.P.-2, obținută direct din soluții de aluminat de sodiu și silicat de sodiu. Din examinarea benzilor de absorbție ale celor două

spectre se poate observa analogia lor, rezultînd importanța observației că banda de absorbție de la 565 cm^{-1} este caracteristică oricărei site moleculare de 4 Å, indiferent de modul în care sita a fost preparată.

Acest fapt a făcut să se încerce o corelare a aspectului acestei benzi de absorbție «caracteristice» cu una din proprietățile sitelor moleculare de 4 Å care constituie criteriul cel mai important de apreciere a calității lor, și anume cifra care reprezintă capacitatea lor de adsorbție statică la 25°C pentru apă, exprimată în % gr.

În acest scop, pentru fiecare probă de sită s-au calculat, raportul R dintre valoarea înălțimii benzii „caracteristice" din jurul valorii de 565 cm^{-1}, datorită oscilațiilor lanțului Si—O—Al, și cea a benzii de la 475 cm^{-1}, datorită oscilațiilor legăturii Si—O. Această ultimă bandă a fost aleasă ca fiind una din benzile de absorbție care nu a suferit nici o modificare esențială în urma tratamentelor diferite la care a fost supusă materia primă (caolinul).

În tabela 1 sînt înscrise valoarea capacității de adsorbție statică și valoarea raportului R pentru un număr de 20 de probe de site moleculare de 4 Å, S.M.P.

Ținînd seama de faptul că în analiza spectrală de absorbție în infraroșu a probelor solide, examinate sub formă de pastile în care substanța de analizat se găsește dispersată în bromură de potasiu, reproductibilitatea determinărilor cantitative este mult mai dificilă decît la analiza sub formă de soluție; determinările se pot considera acceptabile cînd eroarea lor relativă procentuală se situează în jurul cifrei de $\pm 20\%$.

Pe baza rezultatelor numerice înscrise în tabela 1 se pot face următoarele afirmații:

Tabela 1

Nr. probei	Valoarea capacității de adsorbție, % gr.	Valoarea raportului R
1	4,1	1,04
2	5,0	1,04
3	5,2	1,04
4	9,5	1,04
5	15,4	1,04
6	18,5	1,09
7	19,6	1,09
8	20,0	1,10
9	20,0	1,12
10	20,0	1,12
11	21,1	1,13
12	21,2	1,20
13	21,3	1,10
14	21,6	1,12
15	21,6	1,12
16	22,5	1,10
17	23,0	1,12
18	24,3	1,17
19	24,5	1,20
20	24,7	1,20

1. Există o corelație între calitatea sitelor și valoarea raportului R.

2. Cînd raportul R prezintă o valoare ce corespunde sau depășește 1,10, capacitatea de adsorbție are o valoare de minimum 20 % gr.

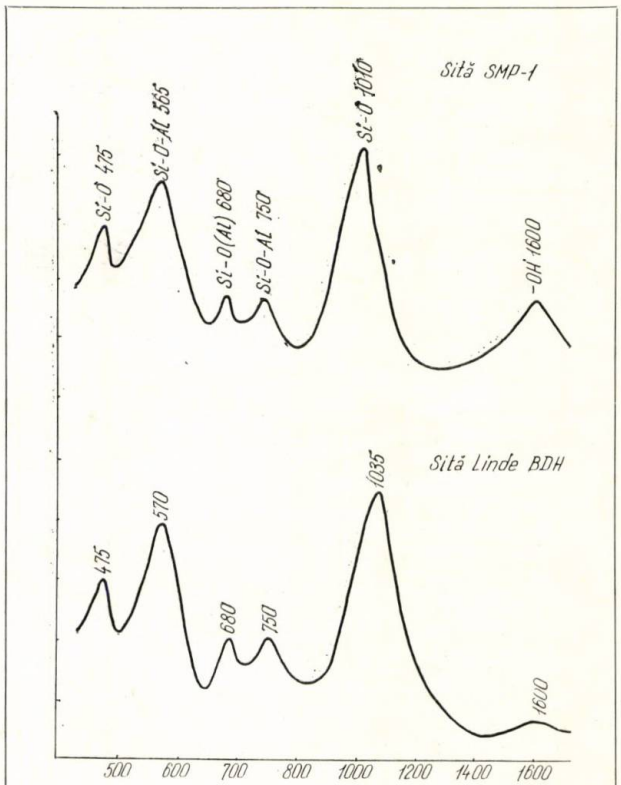


Fig. 4.

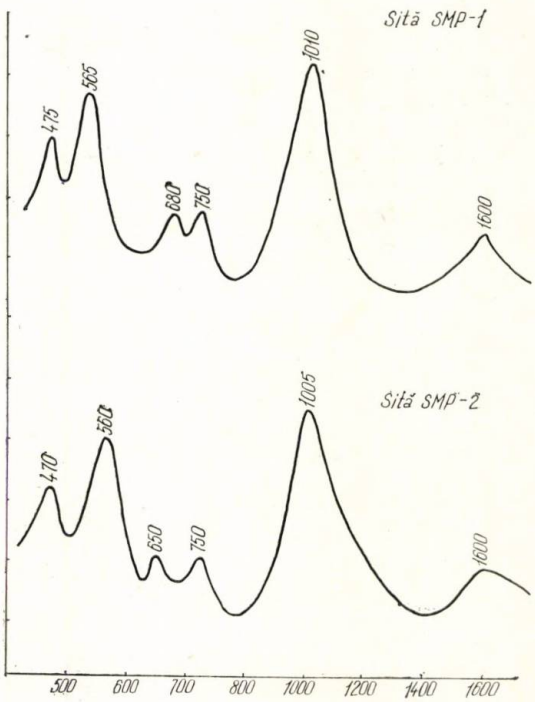


Fig. 5.

Acest lucru este valabil la controlul procesului tehnologic, deoarece o sită moleculară trebuie să aibă o capacitate de adsorbție de minimum 20% gr.

Prin înregistrarea spectrului de absorbție a unei site moleculare de 4 Å și calcularea raportului R se poate căpăta o informație asupra calității sale.

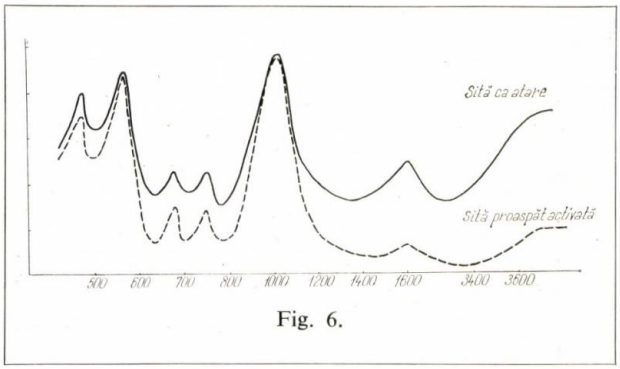


Fig. 6.

Trebuie însă relevat faptul că valorile raportului R sînt valabile numai cînd rezultatele analizei spectrale se referă la o sită activată proaspăt sau păstrată strict în afara prezenței vaporilor de apă.

Prezența apei în sita moleculară duce la apariția benzilor de absorbție de la aproximativ 1 620 la 3 550 cm^{-1}. O influență mai importantă a apei constă în aceea că ea duce la o deplasare diferențială a benzilor de absorbție care servesc la calcularea raportului R și, deci, influențează valoarea acestui raport. Acest lucru se poate observa în figura 6, unde sînt suprapuse spectrele de absorbție ale unei site moleculare de 4 Å ca atare și activată.

Deoarece adsorbția apei de către sitele moleculare are loc foarte repede, pentru a se obține un spectru cît mai apropiat de realitate, s-a adoptat următoarea tehnică de pregătire a probelor: amestecul de sită moleculară cu bromură de potasiu se face astfel după cum a fost arătat la partea experimentală, apoi întregul amestec este supus operației de activare, care constă în încălzirea sa pînă la 600°C, urcînd temperatura treptat cu cîte 100°C pe oră. În acest amestec sita moleculară găsindu-se în diluție de 0,5% față de bromura de potasiu, nu mai este atît de repede influențată de prezența vaporilor de apă din atmosferă, în timpul operației de presare, lucru dovedit de rezultatele înregistrărilor la care se observă o diminuare accentuată, aproape o dispariție completă a benzilor de absorbție caracteristice apei. Această metodă s-a dovedit destul de mulțumitoare la cercetarea sitelor moleculare de 4 Å.

În concluzie s-au realizat următoarele:

1. Prin examinarea spectrelor de absorbție în infraroșu ale sitelor moleculare de 4 Å este posibilă urmărirea procesului tehnologic de obținere a lor. De exemplu, o calcinare necorespunzătoare a materiei prime poate să fie pusă în evidență pe cale spectrală, constatîndu-se că structura cristalină a materiei prime este insuficient distrusă.

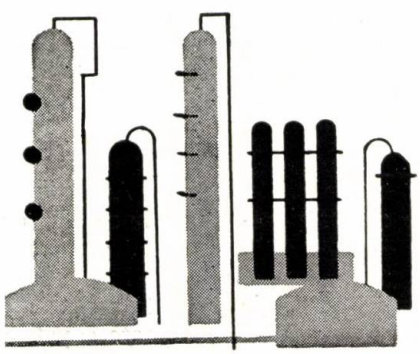
2. Spectrul de absorbție poate servi la identificarea unei site moleculare de 4 Å, indiferent de proveniența ei, datorită unor benzi de absorbție caracteristice.

3. Spectrul de absorbție poate da o informație calitativă și asupra calității sitei considerate prin stabilirea unui raport numeric dintre valorile înălțimilor a două benzi caracteristice, raport care se corelează cu capacitatea de adsorbție statică a sitei.

4. S-a stabilit un mod de pregătire a probelor de site moleculare activate în vederea analizei spectrale, astfel ca influența nefavorabilă a umidității atmosferice să fie practic înlăturată.

Bibliografie

1. Avram, M. și Mateescu, Gh. D. Aplicații ale spectroscopiei în infraroșu în chimia organică. București, Ed. tehnică, 1966.
2. Jdanov, K. P., Kliselev, A. B. și Liglin, V. I. În: J. fiz. him., **10**, 1965, p. 2 454–2 458.
3. Wolf, Fr., Fürtig, H. și Hüdicke, U. În: Chem. Tehn. **9**, sept. 1966, p. 524–533.
4. Brügel, W. Einfürung in die ultrarotspektroskopie. Dr. Dietrish Steinkopff, Darmstad, 1957.
5. Röpke, H. și Neudert N. Fresenius În: Z. Anal. Chem., **170**, nr. 1, oct. 1959, p. 79–95.
6. Möenke, H. Spektralanalyse von mineralien und Gesteinen Akademi sche Verlagesellschaft, Cecst et. Fortig K. G. Leipzig, 1962.
7. Sokolov, V. A., Torosesnikov, N. T. și Kelțev, N. V, Site moleculare (traducere din limba rusă) București, Ed. tehnică, 1966.



CRONICĂ

AL 4-LEA CONGRES INTERNAȚIONAL AL COROZIUNII METALELOR

Una dintre manifestările de înalt nivel științific în domeniul coroziunii îl constituie „Congresul coroziunii metalului" organizat din trei în trei ani de Federația Europeană de Coroziune, în colaborare cu CEFRACOR, CEBELCOR și cu societățile membre din 62 de țări.

Între 7 și 14 septembrie 1969 a avut loc la Amsterdam (Olanda) cel de al 4-lea Congres la care au participat circa 1 000 de delegați din 60 de țări.

Congresul și-a desfășurat lucrările pe mai multe secții, grupate pe trei probleme principale: procese de coroziune, protecția contra coroziunii și probleme de interes general, fiind relevate aspecte de teorie și cercetare fundamentală, metode experimentale și exemple de cazuri petrecute în industrie cu diagnosticarea lor.

La fiecare dintre secții au fost prevăzute ședințe plenare în cadrul cărora s-au analizat problemele fundamentale ale unui anumit domeniu de preocupări în coroziune, referatele fiind prezentate de către profesori invitați ai congresului.

Astfel, la grupa proceselor de coroziune au fost prezentate în plenară conferințele: Cercetări în domeniul sulfurării metalelor (în special aplicarea difracției cu electroni având energie liberă redusă) (prof. Dr. J. Bénard — Franța). Puncte de vedere moderne asupra coroziunii fisurante sub sarcină (prof. Dr. R. W. Staehle — S.U.A.).

La grupa conferințelor de protecție contra coroziunii a fost prezentată în plenară conferința: Metode electrochimice pentru protecția metalelor contra coroziunii (prof. Dr. H. Kaesche — R. F. a Germaniei).

În cadrul problemelor de interes general au fost, de asemenea, prevăzute trei conferințe plenare: Aspecte economice ale alegerii metalelor și protecția lor împotriva coroziunii în industria chimică (prof. Dr. H. Koelbel și Dr. J. Schulze — R. F. a Germaniei). Coroziunea și protecția conductelor — Dr. E. C. Potter — Australia (și prezentarea Simpozionului de Coroziune a conductelor ținut la Londra în anul 1968). Sinteza studiilor privind coroziunea marină (ca urmare a Simpozionului de Coroziune Marină de la Atena — 1968 — Dr. V. Romanovsky — Franța).

Din lucrările congresului, precum și din referatele prezentate în 12 secții, s-au desprins următoarele teme mai importante pentru industria chimică:

A. Procese de coroziune

În secția I: „Influențele mecanice asupra coroziunii" au fost prezentate 20 de comunicări de către delegații din 10 țări participante, având ca temă principală problema coroziunii sub tensiune a metalelor și aliajelor speciale și a oțelurilor inoxidabile în diferite medii de coroziune, ca, de exemplu: Coroziunea sub tensiune a aliajelor de titan în săruri topite (D. Bakker — Olanda); Atacul titanului și a aliajelor sale de soluțiile metanolice (E. G. Haney și W. R. Wearmouth — S.U.A.); Coroziunea sub tensiune a oțelurilor inoxidabile și a aliajelor de nichel în medii conținînd cloruri, la temperaturi ridicate — (W. P. Hübner, M. Pourbaix și G. Östberg — Suedia).

Au fost subliniate influențele tratamentelor termice și deformărilor mecanice asupra coroziunii fisurante, și prezentate studiile privind urmărirea comportării metalelor supuse la acest fenomen: elemente influențînd susceptibilitatea coroziunii fisurante sub sarcină; electrochimia coroziunii sub tensiune; cîteva aspecte metalografice ale coroziunii sub tensiune a oțelurilor austenitice; încercări accelerate de laborator ș.a.

În secția a II-a: „Influența radiațiilor asupra coroziunii". Problemele tratate în cadrul celor șase comunicări, precum și discuțiile purtate s-au referit, în special, la utilizarea zirconiului și a aliajelor sale în industria nucleară, precum, și o problemă importantă pentru industrie, în general, problema coroziunii circuitelor de răcire cu apă și inhibarea acestei coroziuni, ca, de exemplu: „Coroziunea radiolitică, în circuitele de răcire cu apă, prin particule radioactive și inhibarea acestei coroziuni", (F. E. Hoyer — Elveția).

În secția a III-a: „Oxidarea la temperatură înaltă" au fost prezentate 27 de comunicări de către delegații din 9 țări. Problemele discutate comportă interes pentru întreaga industrie: oxidarea la temperaturi înalte a oțelurilor carbon și oțelurilor slab aliate; oxidarea la temperatură înaltă în oxigen a oțelurilor înalte aliate; coroziunea oțelurilor inoxidabile austenitice în abur supraîncălzit etc.

Pentru industria chimică prezintă interes special coroziunea aliajelor nichel-crom în bioxid de sulf la temperaturi între 600 și 900°C·H. Lewis și J.E. Whittle — Anglia, precum și referatele privind structura suprafeței metalului, ca, de exemplu, calitățile mecanice ale calaminei (J. S. L. Leach — Anglia). Structura și aderența calaminei aliajelor de fier cu aluminiu (R. Rolls și G. Bateman — Anglia).

În secția a IV-a: „Coroziunea atmosferică". Au fost prezentate 9 comunicări de către delegații din cinci țări.

Problemele interesante discutate pe marginea comunicărilor s-au referit în mod special la platformele industriale cu atmosferă poluată cu gaze acide, cum este cazul platformelor chimice, precum și la cercetări și date asupra mediilor folosite în studiile asupra coroziunii atmosferice, influența umidității și a compușilor cu sulf asupra cineticii coroziunii oțelului, electroliți superficiali în coroziunea atmosferică etc.; ca exemple se pot cita: Distribuirea elementelor de aliere în straturile de rugină formate în atmosferă, la oțelurile de construcție slab aliate (J. B. Horton și M. M. Goldeberg — S.U.A.). Strat protector de rugină format prin coroziune atmosferică pe oțelurile slab aliate (H. Okada ș.a. — Japonia). Durabilitatea vopsirii oțelului de construcție sablat și curățat prin ciocănire (J. C. Moore — Olanda).

În secția a V-a: „Microstructura și coroziunea" la care au fost prezentate 9 comunicări, prin participarea a șase țări, temele dezbătute sînt legate de mecanismul fenomenelor de coroziune, influența cantităților mici de elemente de adaos asupra aliajelor comune. Aspecte analitice; studii electrochimice, ca, de exemplu: Influența elementelor de adaos, în cantități mici asupra coroziunii oțelurilor. (A. Takamura ș.a. — Japonia); Fenomenele de coroziune în mediu acid, a oțelurilor inoxidabile cu potențiale anodice ridicate (G. Herbsleb și W. Schwenk — R. F. a Germaniei).

B. Protecția contra coroziunii

În secția a VI-a: „Coroziunea în medii speciale", la care au fost prezentate 16 comunicări din partea delegaților a nouă țări participante, subiectele principale dezbătute s-au axat pe următoarea tematică: influența temperaturii asupra coroziunii metalelor în apă și soluții apoase, în soluții alcaline; în medii acide, în soluții de cloruri; mecanisme electrochimice și diagrame potențial — *p*H. Ca exemple de comunicări al căror conținut interesează, în special, industria chimică se menționează. Studiul coroziunii oțelurilor inoxidabile în soluții clorurate (G. H. Wagner, ș.a. — Franța); Studii electrochimice asupra coroziunii materialelor feroase în soluții alcaline la temperatură și presiunea ridicată (D. De. G. Jones, — Anglia); Studiul electrochimic al coroziunii oțelului galvanizat în beton (I. Cornet ș.a.—S.U.A.); Coroziunea oțelurilor în apă de mare la temperaturi și presiuni ridicate (O. Asai și N. Kawashima — Japonia); Unele aspecte din calculul coroziunii de contact și al protecției electrochimice a metalelor în apa de mare (A. Rahmel — R. F. a Germaniei).

În secția a VII-a: „Inhibitorii", unde au fost prezentate 20 de comunicări din partea a șapte țări participante, principalele probleme tratate au fost: influența stadiului suprafeței metalelor asupra comportării lor la coroziune, în prezență de inhibitori; studiul inhibării unui proces de coroziune, sub aspectul chimiei cantitative; protecția metalelor cu inhibitori volatili, ca, de exemplu: Inhibarea coroziunii acide a fierului prin compuși organici conținînd sulf (G. Trabanelli ș.a. — Italia); Aspecte teoretice asupra protecției metalelor contra coroziunii, cu ajutorul inhibitorilor volatili (I. L. Rosenzeld. ș.a. — U.R.S.S.); Cîteva exemple de comportare la coroziune a metalelor în funcție de stadiul structurii suprafeței și sub acțiunea inhibitorilor (J. Talbot ș.a. — Franța).

În secția a VIII-a: „Pasivarea și protecția anodică" unde au fost prezentate 20 de comunicări, din partea delegaților a 11 țări, problemele abordate în referate și discuții s-au referit la: mecanismul pasivării oțelurilor inoxidabile și a fierului în diferite condiții de lucru; coroziunea prin puncte (pitting) a oțelurilor inoxidabile etc. dintre care, pentru industria chimică prezintă interes: Fenomenele de pasivare și activare a oțelurilor inoxidabile austenitice (E. Kunze și G.

Schlönvogt — R. F. a Germaniei); Protecţia anodică a titanului în uzinele chimice (L. S. Evans ş.a. — Anglia); Comportarea anodică a aliajelor Pb-Ag în soluţii de acid sulfuric (M. H. Tikkanen şi O. Hyvärinen — Finlanda); Viteza coroziunii metalelor în funcţie de condiţiile de lucru şi de structura stratului de la suprafaţă (Y. Suezawa şi T. Shinohara — Japonia); Pasivarea oţelurilor carbon la temperatură ridicată după decaparea chimică (D. G. Kingerley ş.a. — Anglia); Studiul sistemului acid cromic-fier (B. Lovrecek — Jugoslavia). Mecanismul pasivării fierului în soluţii de fosfat — G. M. Flarianovick, ş.a. — U.R.S.S.); Distrugerea filmelor pasivante a fierului, prin ioni de clorură (J. Krugar şi J. R. Ambrose — S.U.A.).

În secţia a IX-a: „Protecţia catodică", unde au fost prezentate 16 comunicări din partea delegaţilor a opt ţări, problemele principale au cuprins aspecte din protecţia catodică a conductelor; acoperiri izolatoare a structurilor îngropate; coroziunea microbiologică, ca, de exemplu: Teoria şi proiectarea metodelor electrice de protecţie împotriva electrocoroziunii conductelor subterane (I. Polak — Cehoslovacia); Protecţia structurilor îngropate, prin acoperiri izolatoare (A. Zinevici — U.R.S.S.); Coroziunea microbiologică (W. P. Iverson — Anglia).

În secţia a X-a: „Acoperiri nemetalice" — la care au fost prezentate 24 de comunicări de către delegaţii a 11 ţări participante, tematica referatelor, de deosebit interes pentru industria chimică, s-a referit la metode noi de tratare a suprafeţei metalelor în vederea protejării lor; protecţii prin vopsire; protecţii cu răşini sintetice; utilizarea materialelor plastice ca materiale anticorosive ş.a. Ca exemple de referate se pot cita: Mecanismul fisurării straturilor protectoare de vopsea sub efectul tensiunilor interne (K. Laidler şi K. Schuler — Austria); Influenţa fenomenelor de suprafaţă asupra formării şi comportării acoperirilor protectoare (N. Smirnov — U.R.S.S.). Acoperiri anticorosive din polimeri şi metodele de aplicare a acestora (R. I. Koeler — S.U.A.); Ţevi din oţel acoperite cu materiale plastice, pentru conductele subterane (J. S. Johnson — Anglia); Protecţia conductelor îngropate, cu polietilenă, (G. Heir — Irlanda); Răşini epoxidice utilizate pentru protecţia suprafeţei interioare a conductelor (D. Neal — Anglia). Acoperiri din răşini expoxidice pulverizate (M. Pourbaix — Belgia).

În secţia a XI-a: „Acoperiri metalice", unde au fost prezentate 13 comunicări de către delegaţii din cinci ţări, tematica dezbătută se referă la proprietăţile electrochimice ale acoperirilor metalice, fiind de interes mai mare pentru industria constructoare de maşini, ca, de exemplu: Acoperiri metalice pentru protecţia anticorosivă a sistemelor de alimentare cu apă fierbinte (E. Prodkurkin ş.a. — U.R.S.S.).

C. Probleme de interes general

În secţia a XII-a au fost prezentate 14 comunicări de către delegaţii a nouă ţări participante, referitoare la teme, ca: prevenirea coroziunii oţelurilor în ape complet dezoxigenate; coroziunea termogalvanică a metalelor şi aliajelor; măsurarea vitezelor mici de coroziune în sisteme închise — coroziunea salină şi marină etc. Din partea ţării noastre a fost prezentat referatul: Coroziunea în puncte (pitting) a conductelor ce vehiculează apă sărată (O. Radovici).

★

În centrul atenţiei a fost al 5-lea congres ştiinţific pe tema „Probleme de tehnica măsurărilor în automatizare şi, în special, în procesele discontinui", care a avut loc la 26 şi 27 februarie.

Între 4 şi 5 martie Camera pentru tehnică din R. D. Germană, a organizat colocviul cu tema „Stadiul actual şi perspectivele folosirii motoarelor liniare", precum şi simpozioanele cu temele „Problemele construirii de pompe şi etanşe în lumina raţionalizării proceselor determinante de structură" şi „Procese automate în industria textilă".

▲ ▲ ▲

Simpozion despre reacţii de suprafaţă în produsele liofilizate

În zilele de 11—12 decembrie 1969 a avut loc la Paris (Franţa) un simpozion cu tema: „Reacţiile de suprafaţă în produse liofilizate", organizat de „Commission X of the International Institute of Refrigeration" împeună cu „Societé de chimie industrielle".

În programul simpozionului au fost înscrise trei conferinţe:

— Sorbţia şi desorbţia în curs de liofilizare: cazul apei, cazul produselor aromatice — J. J. Bimbenet şi M. Le Mager, — Massy (Franţa) şi M. Loncin, Bruxelles (Belgia).

— Aplicaţii în ingineria chimică sorbţia, cataliza în mediul eterogen şi poros (D. Jacquin şi A. Cointot, — Dijon (Franţa).

— Probleme de depozitare ale produselor alimentare uscate (S. A. Goldblith, — Cambrioge — Mass. (S.U.A) şi 24 de comunicări, dintre care se menţionează:

— Studiul texturii poroase obţinute după liofilizarea unor sisteme apoase şi neapoase [G. Blond, M. Medaş, D. Simatos — (Franţa)].

Rolul unui excipient în liofilizare pentru îmbunătăţirea calităţii unui produs [J. D. Mellor şi A. R. Irving (Australia)].

— Studiul transferului de căldură şi de masă în timpul liofilizării produselor ce conţin proteine [J. Havelka, Nitra (Cehoslovacia)].

— Influenţa liofilizării asupra calităţii unor produse alimentare lichide şi materiale biologice [A. S. Ghinsburg, V. I. Syroyedov şi B. M. Lyakhovitski, — Moscova (U.R.S.S)].

— Interacţiuni apă — proteină şi denaturarea proteinelor [E. Karmas şi R. Dimarco, New Jersey (S.U.A.)].

— Elaborarea prin liofilizare a unor săruri şi pulberi de metale cu granulaţie fină [C. Setis şi R. Creuze — Paris, (Franţa)].

— Aplicarea criouscării la obţinerea de oxizi matalici fin divizaţi [T. Magdalena, Paris (Franţa)].

— Liofilizarea mebranelor semipermeabile folosite în procedee de osmoză inversă — studiu şi aplicaţii [D. Wenger — gif/s/Yvette (Franţa)].

— Prepararea unor produşi chimici puri prin liofilizare [E. Gouigo, V. Iluchin şi E. Karukchichvilil].

— Argonul, tampon protector contra oxigenului şi umidităţii în condiţionarea B. C. G. liofilizat [M. Gheorghiu şi S. Sturza, — Bucureşti (România)].

— Nouă metodă pentru analiza de calitate a produselor liofilizate [L. Schaudinischky şi A. Schwartz — Haïfa (Israel)].

Am reținut

pentru dumneavoastră...

Procedeele ce se află în competiție pe plan mondial pentru obținerea benzenului și a derivaților acestuia sînt următoarele:

Hidrodezalchilarea toluenului sau altor hidrocarburi alchilaromatice în amectec, ca, de exemplu, un amestec de toluen și xileni, cu obținerea unui benzen cu o puritate de 99,95 pînă la 99,99%.

Procedeul constă din trecerea amestecului de hidrocarburi alchilaromatice cu hidrogen, în prealabil preîncălzite de temperatura de reacție cu ajutorul gazelor calde, rezultate din reactor, printr-un reactor în care procesul de hidrodezalchilare decurge în prezența unui catalizator sau numai sub acțiunea căldurii. Din reactor rezultă benzen, hidrocarburi alchilaromatice nereacționate, hidrogen nereacționat și metan. Produsele de reacție sînt introduse într-un separator din care hidrogenul nereacționat și metanul sînt separate și trimise în circuitul de combustibil al instalației, în timp ce produsele lichide sînt supuse unui proces de rectificare pentru separarea benzenului pur de alchilbenzenii nereacționați, care se reintroduc în circuitul de materii prime.

Ca sursă de hidrogen pentru hidrodezalchilarea hidrocarburilor alchilaromatice se folosește, de obicei, hidrogenul rezidual, rezultat de la instalațiile de reformare sau hidrogen fabricat într-o instalație separată. Gazele calde rezultate din unele instalații de hidrodezalchilare termică sînt folosite și la generarea de abur înainte de răcirea finală și de condensarea produselor lichide. În unele instalații de hidrodezalchilare termică, materia primă folosită poate conține pînă la 30% hidrocarburi nearomatice, situație în care se elimină practic necesitatea extracției hidrocarburilor aromatice înainte de hidrodezalchilare. În aceste procedee s-au stabilit condiții de funcționalitate care permit utilizarea unui hidrogen cu un grad de puritate mai mic. În procedeele de hidrodezalchilare catalitică catalizatorul este folosit sub forma unor granule cilindrice care trebuie periodic regenerate cu ajutorul unui gaz inert fierbinte, pentru eliminarea cocsului ce se depune pe suprafața acestora. Regenerările de catalizator se efectuează la perioade de timp variabile, în funcție de condițiile de lucru la care a fost supus și de variația compoziției materiei prime folosite. Din experiența acumulată rezultă însă că, la o perioadă de 4—5 ani, catalizatorul trebuie înlocuit.

Hidrodezalchilarea alchilbenzenului decurge prin oricare din procedee, la temperaturi cuprinse între 260 și 520°C și la presiuni între 35 și 70 at. Randamentele obținute în benzen cu instalațiile industriale ating 99% față de cele teoretice. Costul unei instalații cu o capacitate de producție de 60 000 m³ benzen anual este estimat la circa 2 mil. dolari. În ceea ce privește prețul de cost al benzenului, el variază în funcție de costul materiilor prime folosite. Din datele culese se poate afirma că la prețul toluenului trebuie adăugat circa 66% din costul acestuia, pentru a obține o cantitate egală de benzen prin hidrodezalchilare. Instalații de hidrodezalchilare termică sînt oferite de Hydrocarbon Research—S.U.A. și Mitsubishi Petrochemical—Japonia, iar instalații de hidrodezalchilare catalitică sînt oferite de U.O.P. și de Houdry din S.U.A.

Un alt procedeu de obținere a benzenului din toluen sau din toluen și trimetilbenzen constă din transalchilarea acestuia printr-un procedeu pus la punct de Toyo Rayon Japonia. În acest procedeu, din două molecule de toluen se formează o moleculă de benzen și una de *o*-xilen, iar dintr-o moleculă de toluen și una de trimetilbenzen rezultă două molecule de *o*-xilen.

Procesul de transalchilare decurge într-un singur reactor adiabatic umplut cu catalizator în strat fix, care asigură un grad de conversie ridicat la trecerea alchilbenzenului și care are o activitate constantă timp de 18 luni, după care trebuie înlocuit. În condiții optimizate se realizează un grad de conversie al toluenului la benzen și *o*-xilen de 97% cu un consum de hidrogen de sub 4 kg la o tonă de toluen. Condițiile de operare ale instalației sînt mult mai blînde decît în procedeele de hidrodezalchilare, iar investițiile sînt mai reduse.

Pe baza rezultatelor obținute într-o instalație-pilot, în Japonia se construiește o instalație de transalchilare a toluenului cu o capacitate de producție de 70 000 t/an, exprimată în toluenul supus prelucrării.

Dintr-o tonă de toluen și 4 kg de hidrogen rezultă 414 kg benzen, 500 kg xilen, 10 kg hidrocarburi superioare și 19 kg gaze reziduale.

Consumul de utilități este următorul:

— energie electrică	73 kWh/t de toluen
— abur	1,5 t/t de toluen
— apă de răcire	2,6 m³/t de toluen
— combustibil	$0{,}7 \times 10^6$ kcal/t de toluen
— manoperă directă	1 operator/schimb

Costul catalizatorului este estimat la 80 000 dolari anual. Este posibil ca acest nou procedeu japonez de obținere a benzenului, în paralel cu xileni, să prezinte în viitor un interes mai mare decît procedeele de hidrodezalchilare a toluenului descris, întrucît procedeul Toyo asigură practic materiile prime necesare atît fabricării de fibre poliamidice cît și de fibre poliesterice. Pornind de la această premisă apare interesantă o trecere în revistă a procedeelor ce se află în prezent în competiție în fabricarea caprolactamei.

Procedeul SNIA-Viscoza, folosește ca materie primă toluenul pe care îl oxidează cu aer la temperatura de 160°C și 10 at pentru obținerea unei soluții de 30% de acid benzoic în toluen. După eliminarea prin fracționare a toluenului neoxidat și a produselor intermediare de oxidare, care sînt reintroduse în instalația de oxidare, se separă un acid benzoic pur, care este hidrogenat în proces continuu într-o serie de reactoare la presiunea de 10 at și temperatura de 170°C, cu formarea de acid ciclohexancarboxilic. Acesta este tratat cu acid nitrozilsulfuric în mediu de oleum, cu formarea de caprolactamă, bioxid de carbon și acid sulfuric. Acidul nitrozilsulfuric se obține prin absorbția oxizilor de azot rezultați prin oxidarea amoniacului în oleum.

Procesul de formare a caprolactamei decurge continuu într-un reactor cu mai multe faze. Masa rezultată din reacție este diluată cu apă și supusă neutralizării cu amoniac, pentru a elimina excesul de acid sulfuric folosit, sub formă de sulfat de amoniu care cristalizează. Caprolactama rămasă în stratul organic este recuperată și purificată printr-o extracție cu toluen și apă, și apoi supusă unei operații de fracționare continuă rezultînd astfel o caprolactamă aptă pentru fabricarea fibrelor.

Pentru obținerea unei tone de caprolactamă, consumurile specifice de materii prime sînt următoarele:

— toluen	1,06 t
— amoniac	1,3 t
— oleum	3 t
— hidrogen	800 Nm³

La o tonă de caprolactamă rezultă ca subprodus 4,2 t de sulfat de amoniu.

Procedeul descris este aplicat într-o instalație industrială de 16 000 t/an în Italia.

Cel de-al doilea procedeu de obținere a caprolactamei în competiție este procedeul STAMICARBON (DSM) — Olanda, care folosește ca materie primă benzenul. Acesta este hidrogenat în fază de vapori într-o singură treaptă la ciclohexan, care, după ce este condensat și separat prin distilare de benzenul nereacționat, este oxidat cu aer în fază lichidă la temperatura de 160°C și la 8—9 at în prezența unui catalizator pe bază de cobalt. Produsele de reacție rezultate din acest proces

sînt: ciclohexanolul, ciclohexanona, acizi, esteri şi bioxidul de carbon. În funcţie de condiţiile de reacţie, randamentul în ciclohexanol şi ciclohexanonă este de ordinul a 76%. Produsele rezultate din reacţie sînt spălate cu o soluţie de hidroxid de sodiu pentru neutralizarea acizilor şi saponificarea esterilor. Ciclohexanul nereacţionat este separat din masa de atracţie prin distilare şi reciclat, iar ciclohexanona separată. Ciclohexanolul separat cu acelaşi prilej este dehidrogenat în fază de vapori la ciclohexanonă, care este amestecată cu cea rezultată de la oxidarea ciclohexanului şi supusă condensării cu sulfat de hidroxilamină. Din această reacţie rezultă ciclohexanonoxima, iar ca subprodus sulfatul de amoniu.

Sulfatul de hidroxilamină se prepară din azotit de amoniu şi bioxid de sulf. Ciclohexanonoxima tratată cu oleum suferă o transpoziţie Beckmann, trecînd în caprolactamă. Soluţia brută de caprolactamă este neutralizată cu amoniac pentru eliminarea acidului sulfuric sub formă de sulfat de amoniu, iar caprolactama este supusă unei operaţii de purificare. În proces continuu, procedeul Stamicarbon necesită pentru întreaga instalaţie doi maiştri şi nouă operatori pe schimb.

Consumurile specifice de materii prime şi de utilităţi pe tona de caprolactamă sînt următoarele:

— benzen	1,018 t
— hidrogen	85 kg
— bioxid de sulf	1,035 t
— amoniac	1,51 t
— oleum	1,34 t
— abur	14,2 t
— energie electrică	465 kWh

Ca subprodus rezultă 4,45 t sulfat de amoniu.

Acest procedeu este aplicat în Olanda într-o instalaţie de 100 000 t/an şi în două instalaţii a cîte 20 000 t/an în Anglia. În Uniunea Sovietică sînt în curs de construcţie două instalaţii de cîte 50 000 t/an pe acelaşi procedeu.

Cel de-al treilea procedeu de fabricare a caprolactamei ce intră în competiţie este procedeul fotochimic pus la punct de Toyo în Japonia. Acesta constă din obţinerea directă a clorhidratului ciclohexanonoximei din ciclohexan şi clorură de nitrozil sub acţiunea radiaţiilor unei lămpi cu vapori de mercur, cu o putere de 60 kW, care este imersată în reactor. Consumul de energie electrică pentru obţinerea oximei este de 3 kWh pe kilogram. Oxima rezultată pe cale fotochimică este purificată şi apoi trecută prin transpoziţie Beckmann cu ajutorul oleumului în caprolactamă, care este apoi purificată după ce masa de reacţie a fost neutralizată cu amoniac. La o tonă de caprolactamă rezultă 2,3 t sulfat de amoniu. Procedeul a fost aplicat prima dată în Japonia într-o instalaţie cu o capacitate de 90 000 t/an ce a fost pusă în funcţiune în luna iulie 1969, a doua cu o capacitate de 50 000 t, fiind în curs de construcţie. Prin acest procedeu consumul de ciclohexan pe tona de caprolactamă se reduce la sub 0,92 t.

Consumul mondial de aluminiu a remarcat în ultimii ani o creştere continuă, în anul 1968, atingînd 8,5 mil. t. Pentru primele şase luni ale anului 1969, indicele de creştere al consumului de aluminiu a atins 20% în Europa şi Japonia şi 5% în S.U.A., faţă de media de 10%, care a fost atinsă cu regularitate, pe plan mondial, în ultimii ani. În ţările capitaliste, peste 50% din producţie este asigurată din Canada şi S.U.A., iar 33% este asigurată de ţările din vestul Europei.

În Franţa, nivelul producţiei de aluminiu este plafonat de mai mulţi ani la 364 000 t, din care 284 000 t sînt realizate anual de către grupul Pechiney, iar 80 000 t de către Ugine. În anii care urmează nu se întrevede o creştere a producţiei datorită indisponibilităţii energiei electrice care condiţionează această dezvoltare. În alte ţări din vestul Europei, situaţia este însă cu totul diferită, în sensul că cererile din ce în ce mai mari de aluminiu şi întîrzierile tot mai mari ce apăreau în livrare au generat numeroase investiţii noi. Astfel, Spania, Grecia şi R. F. a Germaniei, care, în prezent, nu acoperă din producţia proprie decît jumătate din consum, îşi vor tripla în următorii 4—5 ani capacitatea de producţie. Situaţii similare se găsesc în Anglia, precum şi în Olanda.

Ca urmare a acestei situaţii, se apreciază că în anul 1971 consumul de aluminiu în ţările vest-europene va spori cu 20—25% faţă de anul 1969, în timp ce capacităţile de producţie vor spori cu 30—35%, fapt ce ar putea duce atît la o reducere a gradului de utilizare a unora dintre instalaţii, cît şi la o reducere a preţului de vînzare.

Cel mai mare salt în producţie se întrevede a avea loc în Anglia, unde, pe baza investiţiilor în curs, producţia de aluminiu va spori de la 39 000 t în anul 1968 la 360 000 t în anul 1972, datorită cerinţelor mereu crescînde în industria transporturilor, a energiei electrice, a ambalajelor şi în construcţii. Una din condiţiile importante care au contribuit la această dezvoltare o constituia creşterea producţiei de alumină de la Queensland. În Australia a fost pusă în funcţiune acum doi ani o uzină de aluminiu la Gladstone, cu o capacitate de producţie de 900 000 t/an, care va ajunge la 1 270 000 t/an în anul 1971. Din cele trei uzine de aluminiu ce se construiesc în anii 1970—1972 în Anglia, două uzine, fiecare de cîte 100 000 t/an, vor fi alimentate cu energie electrică de la două centrale termonucleare, şi anume de la Centrala din Dungeness şi de la cea din Hunterston, iar cea de-a treia uzină de aluminiu, cu o capacitate de producţie anuală de 120 000 t, va fi alimentată de la o centrală termoelectrică ce va funcţiona pe cărbune.

În R. F. a Germaniei se preconizează construirea unei uzine de aluminiu, la Hamburg, cu o capacitate finală de producţie de 240 000 t/an, a cărei primă etapă de 80 000 t/an urmează a fi pusă în funcţiune în anul viitor. O a doua uzină de aluminiu cu o capacitate iniţială de 100 000 t şi cu tendinţă de dublare în următorii 2—3 ani, aparţinînd altui grup industrial, se construieşte, în prezent, tot la Hamburg. Datorită faptului că această uzină se construieşte în cadrul unui complex metalurgic de prelucrare a aluminiului, care va deţine o putere instalată de circa 600 000 kW pe malul Elbei, se va construi o centrală nucleară.

O altă uzină în curs de construcţie la Voerde, pe malul Rinului inferior, va fi pusă în curînd în funcţiune la o capacitate iniţială de 65 000 t/an.

La Essen se construieşte o altă uzină de aluminiu cu o capacitate de producţie de 87 000 t/an, iar la Norf, în Renania, se extinde instalaţia existentă cu încă 45 000 t.

Producţia şi consumul de aluminiu din ţările capitaliste, în anul 1968, sînt următoarele:

	Producţia, t	Consumul, t
R. F. a Germaniei	257 400	492 800
Belgia	—	159 400
Olanda	49 100	31 400
Franţa	365 700	293 500
Italia	142 100	217 000
Anglia	38 200	390 600
Austria	85 900	68 900
Danemarca	—	7 400
Norvegia	470 100	55 200
Suedia	56 800	62 100
Elveţia	75 800	67 200
Spania	88 900	98 200
Grecia	76 000	11 900
S.U.A.	2 952 900	3 597 000
Canada	902 200	222 600
Japonia	478 400	602 900

Investiţiile prevăzute a se acorda industriei de aluminiu în ţările din vestul Europei, în perioada 1971—1975 sînt, pe baza datelor publicate, centralizate în tabela următoare:

	1971—1972	*După 1973*
R. F. a Germaniei:		
— Hamburg	80 000	160 000
— Hamburg	100 000	100 000
— Essen	87 000	—
— Voerde	64 000	130 000
— Norf	45 000	
Belgia		
— Amay		84 800
Spania	10 000	
Franţa		
— Pechiney	32 000	10 000
— Ugine		75 000
Anglia		
— Anglesey	100 000	
— Lynemouth	60 000	60 000
— Invergordon	100 000	

Grecia	15 000	
Italia		
— Sardinia	50 000	50 000
Olanda		
— Flessingue	78 000	78 000
— Delfzijl	12 000	
Total	833 000	747 000

Din analiza acestei tabele rezultă că, la sfîrşitul anului 1972, capacitatea de producţie a ţărilor capitaliste din Europa va creşte cu peste 800 000 t, iar pînă în anul 1975, cu o capacitate echivalentă cu aceasta. Dată fiind capacitatea excedentară de producţie de care vor dispune aceste ţări la sfîrşitul anului 1972, unii specialişti apreciază că cea de-a doua etapă de dezvoltare prevăzută a începe din anul 1973 s-ar putea să fie amînată cu unul pînă la doi ani, cu atît mai mult cu cît eforturile de investiţii necesare realizării unei astfel de capacităţi nu se limitează numai la instalaţiile de fabricare a aluminei sau la celulele pentru electroliza acesteia, în vederea obţinerii aluminiului, ci şi la realizarea unor uriaşe centrale electrice care implică proporţional investiţii şi mai mari.

Este de remarcat că în producţia de aluminiu a ţărilor capitaliste grupul Pechiney deţine un loc important în ceea ce priveşte capitalul investit, nu numai în Franţa, ci şi în S.U.A., Grecia, Spania, Camerun şi în alte ţări, cota-parte de participare reprezentînd o capacitate totală de producţie de 459 000 t.

Creşterea consumului de aluminiu din ultimii ani nu se datorează numai extinderii utilizării acestui metal în construcţii în industria mijloacelor de transport şi în industria ambalajelor, ci şi apariţiei ca efect al cercetărilor a unor noi aliaje şi tehnologii de prelucrare a acestora.

Printre acestea trebuie menţionate aliajele cu siliciu care rezistă la acţiunea soluţiilor alcaline şi la soluţiile clorurate, aliajele cu mangan care prezintă rezistenţe mecanice superioare şi aliajele cu nichel şi mangan care rezistă la flăcări pînă la temperatura de 450°C.

În afara noilor aliaje de aluminiu, mai sînt de menţionat fritele de aluminiu care prezintă şi ele proprietăţi deosebit de interesante. În acest sens, frite'e de aluminiu conţinînd 4,8% fier şi 7% nichel prezintă proprietăţi deosebite în ceea ce priveşte uzinarea.

Ţevile realizate prin această metodă sînt rezistente la acţiunea apei şi a aburului. În S.U.A. s-a realizat o nouă frită de aluminiu conţinînd şi oxid de aluminiu în proporţie de 13,5%, care prezintă o rezistenţă foarte bună la temperaturi ridicate. Fritele de aluminiu pot fi extinse sau laminate, dar nu pot fi sudate decît în condiţii speciale.

În afara aliajelor şi a fritelor, mai sînt de menţionat noi procedee de placare în care aluminiul este folosit ca strat de acoperire sau ca miez. Astfel, table subţiri de oţel, imersate în aluminiu topit, pot fi acoperite cu straturi de aluminiu a căror greutate reprezintă 3—10% din greutatea totală a tablei. Din cercetările făcute rezultă că tablele aluminizate rezistă bine la gazele calde de combustie, la agenţii atmosferici şi la vaporii salini.

O altă metodă interesantă de placare constă din aplicarea aluminiului prin pulverizarea cu pistolul a metalului topit, după o pregătire specială a suprafeţei tablei de oţel. După placare, piesele sînt încălzite pentru scurt timp la temperatura de 800°C, cînd se realizează un adevărat aliaj aluminiu—fier la suprafaţa de contact dintre cele două metale. Prin extinderea noilor aliaje şi tehnici de acoperire, domenii noi de utilizare vor apărea în diferitele sectoare industriale în care astăzi se mai utilizează materiale tradiţionale.

În industria chimică japoneză s-a desfăşurat, în ultimii ani, o amplă activitate de cercetare, care a permis elaborarea a numeroase procedee tehnologice proprii, care au devenit competitive cu cele puse la punct în alte ţări ce dispun de o experienţă mai veche. Dintre acestea, sînt de menţionat următoarele:

— Obţinerea acrilamidei din acrilonitril, amoniac şi acid sulfuric. Procedeul pus la punct de grupul Mitsubishi constă din hidroliza acrilonitrilului, neutralizarea amoniacului cu acid sulfuric, separarea sulfatului de amoniu, separarea acrilamidei şi uscarea acesteia. Procesul este continuu şi permite obţinerea unei acrilamide cu o puritate de minimum 99% şi cu un conţinut în apă de maximum 0,5%. Sulfatul de amoniu rezultat ca subprodus are o puritate de minimum 99% şi o umiditate maximă de 0,7%. Procedeul este aplicat la o instalaţie industrială cu o capacitate de 3 600 t/an, alte două noi instalaţii fiind în curs de construcţie.

— Obţinerea acrilatului de etil sau a acidului acrilic din propilenă, aer, abur şi alcool etilic în cazul esterului şi fără alcool în cazul acidului acrilic. Procedeul, pus la punct de grupul Toyo, constă din introducerea propilenei, a aburului şi a aerului preîncălzit într-un prim reactor umplut cu catalizator. Temperatura de reacţie este menţinută constantă la 350°C în mediu de catalizator cu ajutorul unui fluid de răcire. Produsele de reacţie sînt introduse într-un al doilea catalizator de oxidare umplut, de asemenea, cu catalizator, în care temperatura este menţinută la 300°C.

Produsele de reacţie conţinînd bioxid de carbon, oxid de carbon, acid acetic şi acetonă, precum şi acid acrilic şi acroleină sînt condensate, iar acidul acrilic este separat de subproduse prin rectificare. Acidul acrilic rezultat se amestecă cu alcool şi acid sulfuric şi se introduce în reactorul de esterificare, în care procesul decurge la temperatura de 80°C. Din masa de reacţie rezultată acrilatul de etil se separă prin distilare. Randamentul în acid acrilic şi în acrilat de etil este de 67 şi, respectiv, 60% faţă de propilenă.

Consumurile specifice de materii prime şi utilităţi sînt următoarele:

	Acid acrilic	Acrilat de etil
Propilenă	0,88 t	0,70 t
Etanol		0,52 t
Abur	1 t	14 t
Apă	50 m^3	60 m^3
Energie electrică	1 100 kWh	1 100 kWh

Conform calculelor făcute, se apreciază că o instalaţie de 12 000 t/an acrilat de etil costă 4,5 mil. dolari. Datele culese corespund unei instalaţii-pilot, prima instalaţie industrială urmînd a fi pusă în funcţiune în anul 1972, în Japonia.

— Obţinerea butanolului şi a octanolului din acetaldehidă şi hidrogen a fost pusă la punct de concernul Kyowa. Procesul constă dintr-o condensare aldolică a acetaldehidei, în prezenţa unui catalizator alcalin, la temperatura de 20°C şi la presiunea atmosferică.

Aldehida nereacţionată este recuperată prin distilarea masei de reacţie rezultată şi recirculată în reactor. Acetaldolul separat din aceeaşi coloană este introdus într-un reactor de deshidratare, în care acesta trece în aldehidă crotonică. După eliminarea apei, crotonaldehida este supusă unei hidrogenări în prezenţa unui catalizator de cupru la aldehidă butilică şi butanol. După răcirea şi condensarea fracţiunilor lichide produsele de reacţie sînt supuse unei separări prin distilare. Fracţiunea de butanol conţinînd aldehide nesaturate este hidrogenată din nou în faza lichidă la 60 at şi 140°C.

Butanolul brut este purificat prin distilare, în timp ce butiraldehida trece în butiraldol în prezenţa unui catalizator alcalin la 95°C. Butiraldolul este deshidratat termic la 2-etilhexanol, care este hidrogenat în fază de vapori la 140—150°C, pentru obţinerea octanolului. În acest procedeu, producţia de butanol şi de octanol poate fi acordată cu cerinţele consumatorilor. Consumul de acetaldehidă pe tona de butanol este de 1 350 kg, iar pe tona de octanol de 1 680 kg.

Procedeul este aplicat într-o instalaţie cu o capacitate de producţie de 22 000 t/an butanol şi 12 000 t/an octanol.

— Ciclohexanul se obţine prin hidrogenarea benzenului în fază lichidă prin procedeul Mitsubishi. Ciclohexanul obţinut este un produs de mare puritate, iar randamentul faţă de benzen este de aproape 100%. Procedeul a fost aplicat într-o instalaţie industrială de 70 000 t/an.

— În fabricarea ciclooctadienei şi ciclododecatrienei, firma Toyo a pus la punct un procedeu de dimerizare şi, respectiv, de trimerizare catalitică a butadienei. În acest procedeu butadiena diluată într-un solvent este amestecată cu catalizator şi introdusă într-un reactor prevăzut cu dispozitiv de amestecare şi răcitor de reflux. Reacţia de dimerizare decurge la temperatura de 80°C şi la presiunea de 10 at. După terminarea reacţiei, masa de reacţie este răcită, iar butadiena nereacţionată este recuperată prin destindere.

Catalizatorul şi polibutadiena rezultată ca subprodus sînt separate. Ciclooctadiena şi ciclododecatriena sînt separate de solvent prin distilare şi apoi purificate fiecare în parte prin rectificare. Raportul dintre dimer şi trimer poate fi realizat după necesităţi prin modificarea componenţilor catalizatorului.

O problemă deosebită în realizarea acestor produse o constituie alegerea solventului celui mai potrivit. Din cercetările efectuate

a rezultat că benzenul şi ciclooctadiena sînt solvenţii cei mai potriviţi din punct de vedere economic.
Randamentul în cele două produse în raport cu butadiena este de circa 90% din cel teoretic. Consumurile specifice pe tona de dimer şi trimer sînt următoarele:

butadienă	1,15 t
abur	6,4 t
apă	33 m^3
energie electrică	180 kWh

Rezultatele comunicate constituie determinări efectuate într-o instalaţie-pilot. În prezent se construieşte o instalaţie semiindustrială. Se apreciază că investiţiile necesare unei instalaţii de 50 000 t/an ating 1 mil. dolari.
În fabricarea etilenoxidului şi a glicolilor din etilenă, aer şi apă, grupul NIPPON Shokubai Kagaku Kogyo a elaborat un procedeu în care etilenoxidul este obţinut prin oxidarea în fază de vapori a etilenei cu aer, în prezenţa unui catalizator în strat fix, pe bază de argint. Întrucît reacţia secundară principală este combustia completă a etilenei, care este mult mai exotermă decît oxidarea etilenei la etilenoxid, controlul temperaturii este o problemă principală în conducerea procesului. Căldura de reacţie, preluată din spaţiul intertubular al reactorului, este utilizată la generarea aburului. Reacţia decurge în două faze: în prima fază ce are loc într-un prim reactor de oxidare gradul de conversie al etilenei este menţinut redus, în vederea realizării unei selectivităţi ridicate a etilenei la etilenoxid; în cel de-al doilea reactor, în care are loc cea de-a doua fază de oxidare, gradul de conversie al etilenei este mai ridicat. Oxidul de etilenă rezultat din cel de-al doilea reactor este absorbit din gazele de reacţie în apă sub presiune. Soluţia apoasă de etilenoxid este supusă unei desorbţii, pentru separarea oxidului de etilenă. Etilenglicolul se obţine prin hidratarea continuă a etilenoxidului. Simultan se obţin di- şi trietilenglicol în cantităţi ce depind de condiţiile de reacţie. Soluţia apoasă de etilenglicol este deshidratată şi distilată sub presiune redusă. Procedeul este aplicat în Japonia într-o instalaţie de 120 000 t/an etilenoxid şi în U.R.S.S. într-o instalaţie de 60 000 t/an.

— Procedeul Mitsubishi de fabricare a 2-etilenhexanolului, a octanolului şi a butanolului pleacă de la propilenă, oxid de carbon şi hidrogen. Ca subproduse rezultă izobutiraldehida şi izobutanolul. În proces, raportul dintre *n*-butiraldehida şi izobutiraldehida este de 4 : 1. Izobutiraldehida este separată de celelalte oxo-produse prin distilare, şi apoi hidrogenate la alcool izobutiric numai în cazul în care se găseşte o utilizare pentru acest alcool.
În caz contrar, izobutiraldehida poate fi utilizată ca atare la fabricarea izobutilidendiureei, care este un îngrăşămînt cu azot, cu solubilizare lentă. Prima instalaţie de oxo-sinteză construită de Mitsubishi a fost pusă în funcţiune în anul 1960, la o capacitate de producţie de 6 000 t/an 2-etilhexanol, urmată de o a doua şi o a treia instalaţie, însumînd o capacitate de 50 000 t/an. În afara acestora, în R. S. Cehoslovacă s-a construit o instalaţie de 20 000 t/an ce a fost pusă în funcţiune în anul 1969.
Anhidrida maleică este realizată prin procedeul Mitsubishi prin oxidarea fracţiunii C_4, respectiv a unui amestec de butadienă şi 1- şi 2-butilenă. Pentru a fi utilizată în acest proces, fracţiunea C_4 nu trebuie purificată în prealabil, chiar dacă butadiena sau izobutilena sînt extrase pentru alte utilizări. Restul fracţiunii C_4 poate fi folosită la obţinerea anhidridei maleice. Produsele rezultate din reactorul de oxidare conţinînd anhidridă maleică sînt absorbite în apă, cu formarea de acid maleic. Soluţia este deshidratată, iar anhidrida maleică este purificată prin distilare. Procedeul a fost experimentat într-o instalaţie-pilot în anul 1968. Prima instalaţie industrială cu o capacitate de producţie de 16 000 t/an urmează a fi pusă în funcţiune în trimestrul II al anului 1970.
Metilizobutilcetona şi metilizobutilcarbinolul se obţin prin procedeul Kyowa din acetonă, după cum urmează: acetona este trecută în diacetonalcool prin condensarea sub presiune în prezenţa unor catalizatori alcalini puţin solubili în apă, ca hidroxidul de calciu sau de bariu. Prin deshidratarea diacetonalcoolului sub presiune, în prezenţa unui catalizator acid, la temperaturi cuprinse între 100 şi 120°C, se obţine oxidul de mesitil, care, prin hidrogenare în condiţii blînde, duce la formarea de metilizobutilcetonă şi metilizobutilcarbinol.
Randamentele pe faze sînt următoarele:

— Conversia acetonei în diacetonalcool, 90—95% gr.
— Conversia diacetonalcoolului la oxid de mesitil, 80—85% gr.
— Conversia oxidului de mesitil la metilizobutilencetonă, 95% gr.
— Randament global, 68—76% gr.

O instalaţie cu o capacitate de 8 000 t/an a fost pusă în funcţiune în anul 1963.
Pentru obţinerea nitriltriacetatului de sodiu, grupul Mitsubishi a pus la punct un procedeu care utilizează ca materie primă amoniacul, formaldehida, acidul cianhidric şi hidroxidul de sodiu.
În principiu, procedeul a fost elaborat pentru valorificarea acidului cianhidric rezultat ca subprodus la fabricarea acrilonitrilului prin procedeul Sohio. Procedeul a fost utilizat pe scară industrială începînd din anul 1968, într-o instalaţie de 6 000 t/an.

În Anglia, consumul de nichel pentru industrie ajunge anual la 40 000 t, în majoritate folosit în industria aeronautică şi o mare parte în industria chimică. Preţul acestuia a ajuns la sfîrşitul anului 1969 la 8 000 lire/t, de la 2 500 t în iulie, înregistrînd o creştere lunară de 25%. Întreaga cantitate se importă. Această fluctuaţie a preţului a avut repercusiuni asupra obţinerii aliajelor speciale cu conţinut mare de nichel, ca, de exemplu, Hastelloy, Inconel, Monel, care, în ultima vreme, au lipsit de pe piaţă. Pentru ca unele fabrici să poată fi realizate în termen, Anglia a importat nichel din U.R.S.S. la un preţ de 10 000 lire/t. Nu se prevede o îmbunătăţire a situaţiei nici în anul 1970. În consecinţă, o serie de producători îşi îndreaptă atenţia spre fabricarea unor oţeluri speciale, rezistente, dar cu un conţinut redus de nichel.

★

Un nou procedeu pentru separarea *p*-xilenului dintr-un amestec de produse, a fost experimentat la scară-pilot în R. F. a Germaniei de Societatea Krupp.
După noua metodă, *p*-xilenul cristalizat dintr-un amestec de compoziţie obişnuită se separă de soluţia-mamă cu ajutorul unui filtru rotativ. Cristalele obţinute conţin peste 98% în greutate *p*-xilen. Turta recuperată la filtre se amestecă cu soluţia-mamă îmbogăţită în *p*-xilen, de la a doua fază de separare, pentru a iniţia o nouă creştere a cristalelor, eliminînd astfel necesitatea unei recristalizări.
În a doua treaptă de cristalizare, separarea se face pe o centrifugă, cristalele ajungînd, după spălare, la o concentraţie de 99,5%. O instalaţie de 50 000 t/an costă 1 mil. lire, consumul de utilităţi per tona de *p*-xilen fiind de 380 kWh, 0,25 t abur şi circa 100 m^3 apă.

★

În Sicilia, la Corvillo, a început de curînd construcţia unei uzine pentru obţinerea sulfatului de potasiu, ce urmează să intre în producţie la sfîrşitul anului 1971. Capacitatea sa va fi de 230 000 t/an sulfat de potasiu cu 50—52% K_2O. Ca materie primă se va utiliza kainitul extras din mina de la Pasquasia.

★

În Anglia, la Runcorn-Cheshire, ICI a început fabricarea unui nou produs pentru stingerea incendiilor într-o instalaţie ce va da anual mii de tone. Acesta, numit Monex, se prezintă sub formă de pulbere şi se obţine din uree şi bicarbonat de potasiu. Eficacitatea sa este de 16 ori mai mare decît a pulberii de bicarbonat de potasiu. Costul noului produs este de 5 s. 6 d/1b, de şase ori mai mult decît al bicarbonatului folosit curent.

★

În Belgia, la Quaedmechalen, a început construcţia a două fabrici: una de sulfat de potasiu şi alta de sulfat de sodiu avînd o capacitate anuală de 110 000 t, respectiv 100 000 t.
Acidul clorhidric, produs secundar, va fi folosit ca materie primă la obţinerea a 200 000 t/an clorură de vinil monomer, ce se va fabrica în cadrul aceluiaşi complex. Darea în funcţiune este prevăzută pentru luna noiembrie a anului 1971.

★

De curînd s-a terminat prima etapă de dezvoltare a instalaţiei de la Sodoma—Israel privind obţinerea clorurii de potasiu cu 60% K_2O. Începută în anul 1967 şi terminată în octombrie 1969, uzina produce anual 1,2 mil. t KCl, ceea ce echivalează cu 720 000 t K_2O. Investiţiile s-au ridicat la 24 mil. dolari. Procedeul aplicat prevede recristalizarea clorurii de potasiu din sărurile obţinute prin evaporarea apei din Marea Moartă cu ajutorul căldurii solare.
Programul celei de-a doua etape de dezvoltare este prevăzut a se realiza pînă în 1975.

★

În Canada, la Redwater, a început construcţia unei instalaţii ce va produce pe o singură linie de fabricaţie 1 100 t/zi H_2SO_4 MH folosind ca materie primă sulful. Ingineria va fi asigurată de Societatea Simon-Carves. Fabrica de acid sulfuric face parte dintr-un mare complex de îngrăşăminte cu o capacitate de 500 000 t.

★

La începutul anului 1970 va intra în producţie fabrica de bioxid de titan ce se construieşte la Stallingborongh — Anglia. Noua uzină va aplica procedeul clorhidric de obţinere a TiO_2 care se spune că dă un produs cu calităţi excepţionale, în special în ceea ce priveşte culoarea şi proprietăţile pigmentare. Capacitatea de producţie va fi de 40 000 t/an.

★

În cadrul complexului petrochimic de la Lacq Franţa, este în construcţie o fabrică de acid sulfuric cu o capacitate de 30 000 t/an ce va folosi ca materie primă sulful recuperat din gazele naturale. Societatea Heurte asigură ingineria, montarea şi darea în funcţiune. Noua uzină va lucra după procedeul Monsanta-Simon-Carves.

★

În R. P. Ungară, în apropierea graniţei cu Austria, se construieşte, cu ajutorul Societăţii Humboldt-Deutz, o fabrică de sulfat de aluminiu cu o capacitate anuală de 30 000 t. Darea în funcţiune este prevăzută pentru jumătatea anului 1970. Sulfatul de aluminiu se va utiliza în principal în industria hîrtiei şi la purificarea apei.

★

În anul 1968, producţia de sulf a Statelor Unite, a ajuns la 10,48 mil. t, fiind cel mai important producător pe plan mondial. Din această cantitate, 7,35 mil. t reprezintă sulf după metoda Frasch; 1,42 mil. t sulf recuperat, 367,9 mii t sulf din pirită şi 1,121 mil. t sulf sub „alte forme". (Gaze de la topitorii, hidrogen sulfurat, acizi epuizaţi).

★

În Iran, la Bandar Shahpur, se construieşte unul din cele mai mari complexe pentru producerea sulfului şi a îngrăşămintelor complexe. Începînd cu sfîrşitul anului 1969 urmează să se dea în producţie treptat cîte o instalaţie. Ca materie primă se foloseşte gazul natural din regiunea montană Sagros, cu un conţinut de 25% H_2S, din care se recuperează sulful necesar fabricării acidului sulfuric. Aici se vor obţine anual 520 000 t sulf recuperat, fiind cea mai mare instalaţie de acest fel din lume. Gazul metan, după eliminarea H_2S, constituie materia primă la obţinerea a 1 000 t/zi amoniac. De asemenea se vor mai obţine anual 164 000 t uree, 100 000 t fosfat diamoniacal sau 143 000 t superfosfat triplu, 445 000 t acid sulfuric şi 147 000 t P_2O_5, ca acid fosforic.
Constructorul principal este Societatea americană M. W. Kellogg Co.

★

În anul 1968, producţia de îngrăşăminte cu azot a R. P. Bulgaria a fost de 1 323 000 t, înregistrînd o creştere de 34% faţă de anul precedent. În ceea ce priveşte îngrăşămintele fosfatice, acestea s-au fabricat cu 47% mai mult decît în 1967, ajungînd la 409 000 t.

★

În Republica Federală a Germaniei, la Wesseling, se construieşte o nouă unitate pentru fabricarea stirenului monomer, cu o capacitate anuală de 240 000 t.
Această instalaţie va fi asemănătoare şi ca mărime şi ca metodă de lucru cu aceea pe care BASF o are deja în funcţiune la Ludwigshafen.

★

În Carolina de Sud, în regiunea Charleston Savannah, urmează să înceapă construcţia unui mare complex chimic asemănător cu cel de la Ludwigshafen, ce se va întinde pe o suprafaţă de 720 ha. Programul de fabricaţie cuprinde: coloranţi, materiale plastice şi materiale auxiliare pentru industria de textile, hîrtie şi altele. Investiţiile sînt estimate la 400 mil. mărci. Primele instalaţii vor intra în funcţiune în anul 1972.

★

Marea majoritate a îngrăşămintelor complexe se vor fabrica în R. P. Bulgaria în cadrul Combinatului de la Povelianovo, lîngă Varna, care urmează să intre în producţie în acest an. Aici se vor produce anual 200 000 t acid fosforic ce va fi transformat în superfosfat triplu cu 45—48% P_2O_5 şi îngrăşăminte complexe. De asemenea se vor fabrica şi nitrofosfaţi, dar nu s-au dat publicităţii sorturile şi cantităţile.

★

În Uniunea Sovietică, s-a extins Combinatul de apatită de Kola. În septembrie 1969 s-au dat în funcţiune două linii de flotaţie ANOF 2, care au mărit producţia cu încă 2 mil. t/an concentrat de Kola.

★

În S.U.A., în cadrul complexului de la White-Springs Fla, se construieşte de către Occidental Chemical Co o fabrică de termofosfaţi de fluoruraţi, care a costat 6 mil. dolari. Iniţial era prevăzut să se înlocuiască instalaţia de la Houston, ulterior anunţîndu-se că aceasta va rămîne în continuare în producţie şi va deservi statele din centru şi sud-vest.
Noua fabrică va avea o producţie de 100 000 t/an. Produsul finit se macină fin şi are un conţinut de 18% P_2O_5. Darea în funcţiune este anunţată pentru jumătatea anului 1970.

★

La Ierusalim a fost semnat un contract privind exploatarea, de către Societatea American—Israel Phosphate Co, a depozitului de roci fosfatice de la Ein Yahav. Aceasta va investi 50 mil. lire israeliene (14 mil. dolari) în deschiderea minei şi în complexul de prelucrare care va produce: 600 000 t/an concentrat fosfatic cu 32% P_2O_5 şi 250 000 t/an rocă fosfatică calcinată cu 35% P_2O_5. Proiectarea, construirea şi exploatarea se vor face de Compania Sinqmaster and Breyer. Darea în funcţiune este planificată pentru toamna anului 1972.

△ △ △

CHIMIE FIZICĂ. CINETICĂ. CATALIZĂ

Cinetica reacției de sinteză a ureei după A. I. Bazarov. Cu ajutorul unei metodici și aparaturi speciale se studiază cinetica reacției de sinteză a ureei din amoniac și bioxid de carbon în domeniul pînă la 200°C și 1 000 at. Pe baza unui număr foarte mare de experiențe se trasează curbele conversie CO_2, respectiv presiune, în funcție de timp, în intervalul de presiune amintit și la un număr de 0,8—5,62 treceri/min, la diverse raporturi molare. Se stabilește influența factorilor macrocinetici, influență cu atît mai mare, cu cît temperatura este mai ridicată. Se propune o ecuație cinetică ținînd seama de gradul de conversie a CO_2 la timpul τ și la echilibru, de excesul molar de apă, factori care intervin în determinarea constantei K_1 a ecuației:

$$y = K_1\tau$$

Datele concrete experimentale indică relația:

$$K_1 = K_1^{\dagger}\frac{P}{P^{\star}},$$

în care $K_1^{\dagger}$ este independentă de timpul de contact, iar P și $P^{\star}$ reprezintă presiunea în sistem la timpul τ și la echilibru.
Se propune, de asemenea, o ecuație empirică, verificată experimental și ținînd seama de factorii micro- și macrocinetici.

Kuceriavîi, V. I. și Gorbușenkov, V. A., Dokl. Akad. Nauk., S.S.S.R., Ser. Him., **188**, nr. 4, noiemb. 1969, p. 868—870.

Metodica cercetării cineticii oxidării alchenelor cu săruri de paladiu (II). Se descrie o metodă de cercetare a cineticii oxidării alchenelor dizolvate în soluții de săruri de paladiu (II), în sistem omogen. La temperaturi de 10—40°C, în domeniul de concentrații de săruri de paladiu de $5\cdot10^{-5}$—$2\cdot10^{-1}$ mol/l și de etilenă 10^{-4}—10^{-2} mol/l, în prezență de 10^{-3}—10^{-1} mol/l benzochinonă și de 0,1—1,5 g-ion/l ioni de hidrogen, respectiv clor, nu se formează paladiu metalic, iar constanta de viteză nu depinde de concentrația inițială de chinonă. Metodica permite urmărirea formării paladiului zerovalent și a oxidării pe măsura modificării potențialului chinonă-hidrochinonă.
Se dau schițele a două tipuri de reactoare pentru aceste genuri de măsurări.

Vargajtik, M. I., Levanda, O. G., Belov, A. P., Zaharov, L. M. și Moiseev, I. I., Kinetika i Kataliz., **10**, nr. 5, oct. 1969, p. 1 016—1 019.

Cinetica reducerii carbotermice a zgurilor zincoase. Cinetica reducerii zgurilor zincoase lichide cu cărbune prezintă un deosebit interes practic, deoarece cunoașterea cineticii procesului condiționează alegerea parametrilor optimi pentru agregatele industriale. Studiul cinetic s-a efectuat pe zguri de compoziția: 4—16% Zn, 34—49% FeO, 5—14% CaO, 20—32% SiO_2. În fază incipientă, procesul de reducere constă numai în reacția directă de reducere a zincului din zgură, iar după circa 2 min după începerea procesului (temperatura = =1 250°C) viteza procesului este determinată de viteza de difuziune a ZnO în topitură. S-au stabilit ecuațiile care descriu cinetica procesului studiat.

Sanniokov, I. I., Izv. Acad. Nauk., S.S.S.R., Metalli, nr. 6, noiemb.-dec. 1969, p. 34—40.

Activarea catalizatorilor de fier pentru sinteza amoniacului prin topire la temperaturi ridicate. Procedeele actuale industriale pentru obținerea catalizatorilor de fier pentru sinteza amoniacului (topirea cu oxigen și topirea în cuptoare cu rezistență) se efectuează la temperaturi pînă la 2 000°C, utilizînd drept activatori oxizii de aluminiu, potasiu, siliciu și calciu. S-a stabilit că obținerea catalizatorilor de fier la temperaturi ridicate, de ordinul a 4 000°C — posibilă în condiții tehnice actuale —, asigură obținerea unei activități sensibil mai ridicate a catalizatorilor, permite reducerea conținutului de K_2O și creșterea conținutului de SiO_2, ceea ce facilitează procesul tehnologic de producție.

Cistozvonov, D. B., Lîtkin, V. P., Sobolevski, V. S., Kozlov, L. I., Marahoveț, L. N., Kirillov, I. P. și Korbutova, Z. V., Izv. Vissih Ucebnîh Zavadenii, Him. i Him. Tehnologhia, **12**, nr. 10, oct. 1969, p. 1 388—1 392.

Influența modului de preparare asupra proprietăților catalizatorilor de hidrogenare cu schelet de Ni. Se studiază adsorbția hidrogenului pe catalizator cu schelet de Ni, în soluție 0,1 N NaOH și în domeniul de temperatură 0—90°C. Pentru caracterizarea distribuției hidrogenului se utilizează ecuația izotermei de adsorbție sub forma unei funcții de presiunea hidrogenului, de tip:

$$f(-\log p_{H_2}) = \left(\frac{\Delta\theta}{\Delta\log p_{H_2}}\right)_T,$$

în care θ este gradul de acoperire a suprafeței catalizatorului. Se arată dependența acestei funcții, și, în special, a factorului θ, de condițiile de preparare a catalizatorului: temperatura și durata atacului alcalin etc.

Iakubenok, E. F., Podeiaznik, I. A. și Iukelson, I. I. J. Prikl. Him., **42**, nr. 11, noiemb. 1969, p. 2 605—2 608.

Proprietățile catalitice ale reniului și compușilor săi. Pe lîngă utilizările sale tot mai frecvente în electronică, radiotehnică, electrotehnică și industria electrovidului, reniul și compușii săi găsesc o folosire crescîndă în chimie. Compușii reniului cu oxigenul (reduși în situ sau ex-situ la negru de reniu), cu sulful și seleniul au acțiune catalitică exemplificată prin numeroase cazuri. Astfel, stirenul este redus pe negrul de reniu (la circa 160 at și 110°C), pe Re_2O_3 redus cu borohidrură de sodiu (la 25—60°C și 190—200 at), pe complecși ai oxizilor de reniu (la 100—135°C și 200—250 at) la etilbenzen, cu randamente practic cantitative. În mod asemănător, alchene, acizi nesaturați, hidrocarburi aromatice sînt reduse la derivații saturați respectivi, aldehide, esteri, cetone, acizi la alcoolii corespunzători etc., la temperaturi între 100 și 200°C și presiuni între 150 și 200 at, cu randamente practice de 100%. Sulfurile de reniu, Re_2S_7 și ReS_2, reduc alchenele la alcani, nitroderivații la amine, sulfurile organice și tiofenii la hidrocarburi, respectiv tiofani, la temperaturi pînă la 250°C și presiuni pînă la 190 at. Pe suport, reniul are acțiune catalitică la deshidratarea alcoolilor, prelucrarea hidrocarburilor și a fracțiunilor petroliere etc. atît în fază de vapori, cît și în fază lichidă, putînd fi utilizat la reformare etc. Lucrarea are 107 referințe bibliografice.

Riașențeva, M. A. și Minacev, H. M., Usp. Him., **38**, nr. 11, noiemb. 1969, p. 2 050—2 074.

Proprietățile catalitice ale carburilor și siliciurilor metalelor de tranziție în reacția de dehidrogenare a etilbenzenului la stiren. Este examinată activitatea catalitică în procesul de dehidrogenare a etilbenzenului la stiren a următorilor compuși: $TiC_{0,92}$, $ZrC_{0,95}$, $HfC_{0,92}$, $VC_{0,91}$, $NbC_{0,96}$, $TaC_{0,99}$, $Cr_3C_{1,97}$, $Mo_2C_{0,94}$, WC, $TiSi_{1,96}$, $ZrSi_{1,92}$, $VSi_{1,96}$, $TaSi_{2,06}$, $CrSi_{2,02}$, $MoSi_{1,96}$, $WSi_{1,9}$. În domeniul de temperaturi 560—600°C, la viteză volumară 0,5 h^{-1}, constantele de viteză pentru reacția de dehidrogenare sînt maxime pentru Cr_3C_2 (11—22% stiren în catalizat), WC (9,6—20,6% stiren în catalizat), dintre carburi, și $MoSi_2$ și $TaSi_2$ (13,4% stiren în catalizat la 600°C) și WSi_2 (19,4% stiren la 600°C). Catalizatorii industriali (de exemplu tip P—1) dau în condiții similare 33,5—38,4% stiren. Adăugarea de Ni, Re, W, Mo (1%) la Cr_3C_2 reduce în mod sensibil activitatea catalitică.

Samsonov, G. V., Bulankova, T. G., Hodak, P. A., Prședromirskaia, E. M., Sinelnikova, V. S. și Slepțov, V. W., Kinetika i Kataliz., **10**, nr. 5, oct. 1969, p. 1 057—1 061.

INGINERIE CHIMICĂ

Sistem standard de control pneumatic, cu programare independentă, pentru automatizarea proceselor discontinue. Se descriu sisteme standard de control cu programare independentă, constituite din unități funcționale standardizate, ce se pot adapta la necesitățile unui procedeu prin folosirea de benzi perforate ca memorii externe. Pe baza unor

astfel de grupe de sisteme se elaborează un sistem complex de comandă logică pneumatică deosebit de utilă pentru procese discontinue. Pe lîngă posibilităţile de optimizare, un astfel de sistem de comandă face ca proiectarea să se transforme într-un proces de programare. Se indică şi alte avantaje ale sistemului: modificarea rapidă a reglării prin introducerea unui alt purtător de semnal, simplificarea considerabilă a supravegherii procesului, accelerarea apreciabilă a proceselor cu 100—200 operaţii, aplicabilitatea practică la orice proces discontinuu etc. Se dau diverse scheme logice pentru procese diferite.

Hundorf, D., Chem.—Ingr.-Technik. **41**, nr. 22, noiemb. 1969, p. 1 202—1 207.

Metodă pentru calculul proceselor de chimisorbţie în reactoare cu barbotare secţionate. Se propune o nouă metodă pentru calcularea proceselor de chimisorbţie din reactoarele cu barbotare secţionate. Pentru studiul matematic al proceselor care au loc în domeniul cinetic s-a utilizat un model celular, în contracurent, luîndu-se în consideraţie inegalitatea volumelor fazelor în diferite celule. Au fost deduse formulele generale de calcul care descriu procesele de conversie. Verificarea experimentală, efectuată pentru procesul de oxidare a soluţiei de sulfit de sodiu cu oxigenul din aer, a demonstrat o bună concordanţă între valorile teoretice şi experimentale ale gradelor de conversie.

Kafarov, V. V. şi Falin, V. A., Izv. Vissih Ucebnih Zavadenii, Him. i Him. Tehnologhia, **12**, nr. 10, oct. 1969, p. 1 432—1 436.

Deplasarea gazelor în lichide în condiţiile unui echicurent descendent. Studiul fenomenului de transport de masă între fazele gazoasă şi lichidă care se deplasează în echicurent a dus la constatarea neaşteptată că în echicurent absorbţia CO_2 şi O_2 în apă are loc de 20—30 ori mai intens decît în contracurent. Pe baza cercetărilor experimentale s-a stabilit că în cazul deplasării descendente a unui sistem din două faze (lichid-gaz), în tubul de scurgere se pot pune în evidenţă următoarele şase regimuri: regimul de curgere pelicular ondulatoriu; regimul de tranziţie; regimul de distrugere a peliculelor; regimul de formare a stratului de emulsie; regimul de emulsie; regimul de dispersie. S-a determinat variaţia pierderilor de presiune în tub în funcţie de viteza gazului şi a lichidului în condiţiile regimurilor arătate.

Bulkin, V. A. şi Nikolaev, N. A., Izv. Vissih Ucebnih Zavadenii, Him. i Him. Tehnologhia, **12**, nr. 10, oct. 1969, p. 1 437—1 440.

Revedere a procesului de distilare discontinuă. Deşi este destul de răspîndită printre specialişti ideea că distilarea discontinuă este un proces demodat, cu un domeniu de utilizare restrîns, totuşi în prezent, luîndu-se în considerare unele avantaje, ea începe din nou să prezinte interes. Astfel, unul dintre ele, îl constituie faptul că numărul de produse care se pot obţine prin exploatarea în sistem discontinuu a unei singure coloane este practic nelimitat. De asemenea, prin operarea unei singure coloane se pot varia diferiţii parametri de lucru (debite, raţii de reflux, temperaturi etc) astfel ca să se poată obţine aceleaşi efecte ca cele care se pot obţine cu mai multe coloane. Autorul tratează în continuare, pe baza teoriei similării şi utilizarea unui calculator electronic analogic, modul de optimizare a procesului de distilare discontinuă.

Robinson, E. R., Chem. Process Eng., **50**, nr. 12, dec. 1969, p. 83—85

Uscarea materialelor argiloase. Se prezintă pe scurt noţiunile generale privind uscarea argilelor şi anumite rezultate experimentale obţinute de autor.
În introducere se arată legătura între evaporarea umidităţii şi contracţia argilei (curbele lui Bigot), precum şi diagramele care stabilesc legătura dintre volumul materialului şi conţinutul de umiditate. În continuare se prezintă diversele lucrări experimentale pentru determinarea evaporării, cu ajutorul unei termobalanţe la un grad constant de saturare al aerului, trasîndu-se curbele de corelare între cantitatea de apă evaporată (raportată la cantitatea de material) şi volumul materialului, respectiv durata evaporării pentru cîteva tipuri de argile utilizate în mod curent.
Datele sînt prelucrate în sensul stabilirii legăturii dintre contracţia materialului uscat şi cantitatea de apă evaporată pentru mostrele de argilă studiate.

Keyser, W. L., Ind. Chim. Belge T. **34** nr. **11**, noiemb. 1969, p. 969—973.

CHIMIE ANORGANICĂ

Structura apei în apropierea suprafeţelor solide. Există pînă în prezent suficiente evidenţe experimentale care să demonstreze existenţa unei structuri ordonate în aranjarea moleculelor de apă la interfaţa unui solid. Faptele care pledează pentru aceasta sînt în primul rînd unele anomalii constatate în transferul de căldură.
Datele experimentale discutate în articol duc cel puţin la două concluzii sigure în această privinţă, şi anume:
— structura apei la interfaţa lichid/solid este diferită de structura lichidului în ansamblu (modelul „celor 3 straturi");
— structura ordonată a moleculelor de apă din această zonă este extinsă pe distanţe relativ mari.
Pe baza acestor două argumente apare ca posibilă realizarea unei ape cu proprietăţi total deosebite de cea obişnuită şi relativ stabilă în zona interfeţei lichid/solid.

Hansen, W. D., Ind. Eng. Chem., (Intern. Edition), **61**, nr. 11, noiemb. 1969, p. 10—47.

Unele proprietăţi chimice ale azoturii de titan. Azotura de titan, TiN, compus chimic relativ puţin studiat, a fost sintetizat din pulbere de titan cu puritate de 99,99% şi azot purificat, la temperaturi cuprinse între 1 100 şi 1 400°C. A fost cercetată stabilitatea pulberii de azotură de titan în soluţiile concentrate şi diluate ale acizilor: clorhidric, sulfuric şi azotic, la temperaturi de 30—280°C. Solubilizarea TiN în soluţii de HCl este puţin influenţată de concentraţia acidului şi de temperatură şi este însoţită de descompunerea congruentă a compusului. În contact cu acizii oxigenaţi şi cu acizii care conţin oxidanţi ($K_2S_2O_8$, H_2O_2), azotura de titan se descompune incongruent, cu degajare de azot molecular. Soluţiile alcaline cu concentraţiile de 10—40% descompun la fierbere azotura de titan.

Liutaia, M. D., Kulik, O. P. şi Kacikovskaia, E. T., Neorgan. Materiali, **5**, nr. 11, noiemb. 1969, p. 1 923—1 928.

INDUSTRIE ANORGANICĂ

Posibilităţi de ameliorare a granulaţiei sodei calcinate. Sînt prezentate procedeele de obţinere a sodei calcinate grele, caracterizate printr-o greutate volumară mărită şi printr-o cantitate mai mică de fracţiuni fine. A fost stabilită experimental posibilitatea obţinerii unei sode calcinate lipsite de fracţiuni fine pe calea creşterii unor cristale mai mari de carbonat de sodiu în decursul procesului de carbonatare a soluţiei amoniacale, şi apoi, în continuare, prin stabilirea unui regim de calcinare adecvată, în care se elimină factorii mecanici care provoacă distrugerea cristalelor. Modificarea condiţiilor actuale de calcinare se poate realiza folosind fie calcinarea în strat fluidizat, fie calcinatoare cu abur de construcţie specială.

Tomaszewski, J., Przem. Chem., **48**, nr. 11, mai 1969, p. 651—653.

METALE NEFEROASE ŞI RARE

Retopirea cuprului catodic în cuptoare cu reverberaţie şi electrice. Pentru retopirea cuprului catodic se mai utilizează la scară largă cuptoarele cu reverberaţie; se accentuează însă utilizarea, pe plan mondial, a cuptoarelor electrice, cu arc sau cu inducţie. Se prezintă un studiu comparativ între cele două procedee, analizîndu-se eficienţa diferitelor tipuri de cuptoare din punctul de vedere al consumului energetic. O serie de avantaje importante le prezintă cuptoarele electrice cu inducţie, care permit efectuarea unui control riguros al regimului termic şi al atmosferei de lucru, concomitent cu avantajele unor pierderi de căldură reduse. Se prezintă schemele unor cuptoare moderne de topire şi ale unor instalaţii de turnare.

Kurski, K., Rudy Metale Nieżelazne, **14**, nr. 11, noiemb. 1969, p. 660—664.

Activarea mecanică a bauxitelor prin măcinare vibratorie. Măcinarea bauxitelor, efectuată într-o moară vibratoare avînd 1 000 ture/min şi o amplitudine a vibraţiilor de 10 mm, provoacă deformarea reţelei cristaline a mineralelor componente ale bauxitei. Punerea în libertate prin solicitări mecanice a unei părţi din energia reţelei cristaline a dus

la activarea produsului măcinat, avînd drept consecinţă o solubilizare mai bună a compuşilor de aluminiu în soluţiile alcaline de atac uzuale.

Szantho, E. şi Schultess, W., Erzmetall, **22**, nr. 10, oct. 1969, p. 465–469.

Influenţa MgO asupra proceselor de sinterizare ale şarjelor saturate de bauxită. Introducerea oxidului de magneziu în şarje bauxitice saturate nu duce la dificultăţi în desfăşurarea procesului de sinterizare, temperaturile de topire şi de formare ale compuşilor din sinter menţinîndu-se constante. Introducerea în şarjele bauxitice a calcarelor cu un conţinut de 10% MgO scade cu 1–2% extracţia Al_2O_3 din sinterele obţinute din bauxite puternic feruginoase (cu 17–19% Fe_2O_3) şi cu 5% din sinterele sărace în fier. La o creştere şi mai mare a conţinutului de MgO are loc o creştere a extracţiilor de Al_2O_3 cu 1–2%.

Lainer, A. I., Kiselev, V. E. şi Nicolaev, I. V. Izv. Vissih Ucebnih Zavadenii, Ţvetnaia Metallurghia, **12**, nr. 4, 1969, p. 46–52.

Variaţia parametrilor efectului anodic în funcţie de compoziţia băilor de criolită-alumină şi de temperatură. Se ştie că un număr mare de efecte anodice se reflectă în mod negativ asupra indicilor tehnico-economici ai celulelor de mare intensitate folosite în electroliza aluminiului. Variind raporturile molare NaF : AlF_3 din baia de electroliză între 2 şi 4, s-a stabilit că valorile minime ale parametrilor critici ai efectelor anodice (densitate de curent critică şi tensiune critică) se situează în domeniul raporturilor molare corespunzătoare compoziţiei stoichiometrice a criolitei. Densitatea de curent critică şi tensiunea critică cresc atît în cazul introducerii în baie a unui exces de BaF_2, cît şi de AlF_3. Valorile parametrilor critici cresc cu temperatura şi ating maximum la circa 1100°C.

Begunov, A. I. şi Uşakov, I. A., Ţvetn. Metalli, **42**, nr. 11, noiemb. 1969, p. 29–31.

SUBSTANŢE PURE. SEMICONDUCTOARE

Obţinerea bismutului pur prin distilare în vid şi topire zonară. Prin distilare în vid (10^{-5} mm Hg), la temperatura de 800°C, a bismutului metalic se pot îndepărta peste 20 de impurităţi dintre cele prezente în metalul iniţial. Nu se volatilizează Mn, Ge, Tl şi se volatilizează, într-o mică măsură, As, Te, Mg. După o singură distilare în vid, urmată de topire zonară repetată, sub un vid de 0,1 mm Hg, se poate obţine bismut de înaltă puritate, cu un conţinut de circa 99,9998% Bi. În metalul de puritatea arătată, mai sînt prezente: Ca, Si, Fe, Sb, Al, Mg.

Aleksandrov, B. N., Udovikov, V. I. şi Usenko, L. E Izv. Acad. Nauk. S.S.S.R., Metalli, nr. 6, noiemb.-dec. 1969, p. 92–100.

Obţinerea şi studiul proprietăţilor monocristalelor siliciurii superioare de mangan. Monocristalele siliciurii superioare de mangan, avînd compoziţia chimică cuprinsă în limitele $MnSi_{1,67}$–$MnSi_{1,75}$, s-au obţinut prin procedeul Ceohralski, prin tragere dintr-o topitură formată dintr-un amestec de siliciu metalic pur şi mangan electrolitic dublu distilat, sub un vid de 10^{-3} mm Hg. Au fost determinate caracteristicile cristalografice şi termoelectrice pentru monocristale cu structura $MnSi_{1,72}$. Lăţimea zonei termice interzise a monocristalelor cercetate era de circa 0,5 eV.

Ivanova, L. D., Abrikosov, N. H., Elaghina, E. I. şi Hvostikova, V. D., Neorgan. Materiali, **5**, nr. 11, noiemb. 1969, p. 1 933–1 937

CHIMIE ORGANICĂ

Chimia *o*-alchilderivaţilor lactamelor. Legat de utilizările derivaţilor de lactamă în obţinerea de peniciline, de polimeri etc, este descris domeniul relativ puţin studiat al chimiei *o*-alchilderivaţilor lactamelor. Se indică metodele de obţinere prin *o*-alchilare, prin reacţie cu PCl_5 urmată de reacţie cu alcooli, prin reacţie cu clorura acidului benzensulfonic etc. Se discută proprietăţile şi reacţiile chimice ale *o*-alchilderivaţilor lactamelor, în special cele ducînd la ciclizări cu formare de heterociclii cu importanţă chimică sau biochimică, cum ar fi derivaţi azepinici, polimetilenuree, polimetilenxantine, polimetilenpurine etc., exemplificate pe sinteze de diverşi derivaţi. Lucrarea are 135 referinţe bibliografice.

Gluşkov, R. G. şi Granik, V. G., Usp. Him., **38**, nr. 11, noiemb. 1969, p. 1 987–2 015.

Ciclizarea compuşilor acetilenici. Procedeele moderne de obţinere a acetilenei, dintre care procedeul BASF cu arzător scufundat, folosind ca materie primă ţiţei, pot da o acetilenă la un preţ comparabil cu cel al etilenei. Se discută unele reacţii ale acetilenelor, în special cele de ciclizare, putînd conduce la compuşi interesanţi. Ciclizarea în prezenţa pentacarbonilului de fier duce, cu randamente de 30%, la hidrochinonă; drept catalizatori se mai pot folosi săruri complexe de Fe sau Co, cu randamente pînă la 50%, în dizolvanţi de tip dioxanic, la presiuni totale de 700 at (presiunea parţială a acetilenei 70 at) şi temperaturi de 170°C. Ciclizarea cu compuşi acetilenici alchil-substituiţi duce la hidrochinonele substituite corespunzătoare. În absenţa apei şi în prezenţa catalizatorilor complecşi, la 40–100°C, se obţin sub presiune dilactone izomere, cu pînă la 40% randament.

Reppe, W., Kutepow, N. şi Magin, A., Angew. Chem., **81**, nr. 19, oct. 1969, p. 717–723.

Oxidarea alchilpiridinelor cu acid azotic diluat. Se supun oxidării cu HNO_3 soluţie 10–30%, la 170–190°C, 2-metil-5-etilpiridina, 2,5-lutidina şi α-, β-, respectiv γ- picolina, în scopul obţinerii acizilor carboxilici corespunzători. Cel mai rapid reacţionează, cu conversii care ating 90% în circa 30 min, la 180°C şi HNO_3 30%, 2-metil-5-etilpiridina, vitezele de reacţie scăzînd în ordinea enumerării arătate. Se calculează cineticile de reacţie şi energia de activare, în jur de 30 kcal/mol. Pentru explicarea secvenţei stabilite pentru vitezele de reacţie, se propune un mecanism în care faza iniţială este reacţia substanţei organice cu NO_2, cu formarea de HNO_3 şi radical *R*. Acesta din urmă reacţionează ulterior cu oxizii de azot, cu formarea de esteri nitrici şi nitroşi care sînt transformaţi ulterior în derivaţi carboxilici. Viteza mare de oxidare a 2-metil-5-etilpiridinei se explică prin existenţa unei legături labile C–H la un atom de C în poziţie β. Se dă schema de obţinere a acidului nicotinic şi a acidului piridin-2,5-dicarboxilic, analog al acidului tereftalic.

Ustavscikov, B. F., Farberov, M. I. şi Titova, T. S., Dokl. Akad. Nauk S.S.S.R., Ser Him., nr. 6, noiemb. 1969, p. 1 311–1 314.

Sinteza electrochimică a compuşilor organofosforici. II. Reducerea electrochimică a fosforului galben în metanol în prezenţa halogenurilor de alchil. Prin electroliza soluţiilor metanolice de fosfor galben în prezenţa halogenurilor de alchil s-a obţinut un amestec de fosfine primare, secundare şi terţiare, — în cazul alchililor superiori —, şi săruri fosfonice cuaternare, — la utilizarea de alchili inferiori. S-a lucrat cu catod cilindric de grafit şi anod de platină, la densităţi de curent 0,023–0,03 A/cm² şi la 12–30°C. În cazul iodurii de nonil se obţin randamente: în hidrocarburi de 45%, în dimer al hidrocarburii de 1,36% şi în trialchilfosfinoxid de 5,2%, pe lîngă 55% în fosfine (faţă de P). În cazul iodurii de etil, randamentul în trialchilfosfinoxid este de 21–35%, faţă de un randament total (faţă de P) de pînă la 44%, metoda prezentînd şi interes preparativ. Cantităţile de hidrogen fosforat formate sînt neînsemnate.

Filimonova, L. F., Kaabak, L. V. şi Tomilov, A. P., J. Obs. Him., **39**, nr. 10, oct. 1969, p. 2 174–2 177.

Sinteza alcoolilor pentafluorfenilici şi a alchenelor corespunzătoare. Printr-o reacţie de tip Grignard, între clorura de pentafluorfenilmagneziu şi aldehide, la temperatură de −30 −40°C se obţin, — cu randamente pînă la 70%, -alcooli pentafluorfenilici. Se descrie obţinerea şi se dau proprietăţile alcoolilor α-pentafluorfenil-propilic, -*n*-butilic, izobutilic, -α-metiletilic şi -α-metilpropilic. Din spectrele IR ale acestor alcooli rezultă că asocierea derivatului *n*-butilic este superioară celorlalţi. Prin deshidratare cu P_2O_5, la 150–200°C, din alcooli se obţin, — cu randamente în jur de 70%, — pentafluorfenilalchenele corespunzătoare. Se indică constantele fizice ale α-metil-2,3,4,5,6-pentafluorstirenului.

Marek, E. M., Kolenko, I. P., Riabinin, N. A. şi Aghişev, I. N., J. Obsc. Him., **39**, nr. 10, oct. 1969, p. 2 319–2 323.

Rolul compuşilor oxigenaţi ai bromului în procesul oxidării glucozei la electroliza bromurii. Studiul electrolizei soluţiilor diluate de bromură (pînă la 0,3 *n*) în scopul stabilirii condiţiilor optime de obţinere a hipobromitului a arătat că electroliza soluţiilor diluate decurge în principal analog celei a soluţiilor concentrate.

În prezența glucozei (cu suspensie de carbonat de calciu) se formează gluconat de calciu, datorită formării intermediare de hipobromit; ionul de bromat nu participă la oxidare. Se determină dependența oxidării glucozei la gluconat de condițiile de lucru, analoge celor formării de hipobromit (densitate de curent 4,8 A/dm^2, temperatura 40—50°C) și de prezența anionilor străini (Cl^-, SO_4^{2-}), cu acțiune în primul rînd asupra cineticii formării compușilor oxigenați ai bromului.

Fioșin, M. I., Avruțkaia, I. A. și Makarevici, A. S., J. Prikl. Him., **42**, nr. 11. noiemb. 1969, p. 2 480—2 484.

Studiu de comportare termică a alcoolului dimetilalilic. Mecanismul de biosinteză a cauciucului natural și izoprenului antrenează compușii din grupa pirofosfatului de alsenil cu structură simplă: pirofosfații de metil-3-butenă-2-butenil și metil-3-butenă-3-butenil. Ca urmare, s-a studiat comportarea alcoolilor nesaturați corespunzători radicalului alsenil ai pirofosfaților indicați și, în special stabilitatea termică în mediu neutru.

Metil-3-butenă-2-ol-ul, a cărui structură poate fi apropiată de cea a alcoolului alilic (prin substituție), de la 140°C suferă o deshidratare trecînd în izopren monomer, dimer, trimer și un polimer a cărui structură predominantă este constituită din poliizopren-1,4.

Roux, C. și Katzanevas, F. Can. J. Chem., **47**. nr. 23, dec. 1969, p. 4 455—4 458.

Descompunerea peroxizilor de lauroil, decanoil și octanoil în soluție. S-a studiat descompunerea în intervalul 50—250°C a celor trei peroxizi menționați în soluții de hidrocarburi cu mase moleculare superioare. Peroxizii produși prin descompunere termică devin surse convenabile de radicali liberi cu catenă normală C_7, C_9 și C_{11}, ale căror reacții pot constitui un model pentru radicalii alifatici superiori care se obțin în timpul cracării termice a poliolefinelor.

Raportul de disproporționare la combinarea acestor radicali este de circa 0,2, foarte apropiat de cel care se realizează cu radicali alchidici în fază gazoasă, valoare independentă de temperatură. Transferuri de catenă intramoleculară rezultă la izomerizarea radicalilor la temperaturi mai înalte. Energia de activare este de circa 2 kcal/mol.

Guillet, J. E. și Gilmer, J. C., Can. J. Chem., **47**, nr. 23, dec. 1969, p. 4 405—4 411.

INDUSTRIA ORGANICĂ

Utilizarea acidului erucic ca materie primă industrială. Se prezintă posibilitățile tehnice de obținere a acidului erucic direct din ulei de rapiță și din acizii grași rezultați din procesul de rafinare a uleiului de rapiță. Uleiul de rapiță conține circa 50% acid erucic, care se poate extrage prin distilare, cristalizare din solvenți și cristalizare termică. Cercetările efectuate în vederea obținerii acidului brasilic prin ozonoliza acidului erucic, la temperatură de circa 46°C, au dus la obținerea unor randamente de circa 70%. Pe baza cercetărilor la scară pilot au fost definitivate tehnologia și aparatura de lucru. Puritatea acidului brasilic obținut a variat între 90 și 98%.

Newiadomski, H., Przem. Chem., **48**, nr. 11, noiemb. 1969, p. 659—664.

Pigmenți de tip nou din diclormaleinimide. Prin încălzirea diclormaleinimidelor în glicol-monometileter cu *o*-fenilendiamine sau *o*-aminotioli, urmată de o succesiune de reacții, se obțin sistemele colorate: 1,1′-difenil-2, 2′, 3,3′-tetrahidro (3, 3 -bipirolo [2, 3-b] chinoxalin)-2, 2′-dionic, respectiv 7-fenilbenzotiazino-[2′, 3′, 3, 2]-pirolo-[4, 5-b]-benzotiazinic. Succesiunea de reacții cuprinde ciclizarea intermediarului inițial chiar la recristalizare, urmată de încălzire cu baze (soluții alcoolice de alcalii, amine, oxid de magneziu). Substanțele obținute au culori între galben și violet și posedă caracter de pigmenți, utilizabili în lacuri, PVC, polistiren, poliamide, poliolefine.

Dimroth, P. și Reicheneder, F., Angew. Chem., **81**, nr. 19, oct. 1969, p. 742—743.

PETROCHIMIE

Obținerea ciclohexanului din benzina de piroliză și din benzina ușoară, prin distilare extractivă. Prin lucrări de cercetare sistematice s-au putut identifica solvenți care permit o separare completă a ciclohexanului de hidrocarburi alifatice cu puncte de fierbere apropiate și de hidrocarburi azeotropice, prin distilare extractivă. Folosindu-se fenoxietanolul care corespunde foarte bine acestei operații, s-au executat cercetări pe scară semi-industrială cu fracțiuni hidrogenate de benzină de piroliză și cu benzină ușoară, care au permis ca în final să se separe ciclohexanul cu un randament de 98% și la o puritate de 99,9%. Pentru prelucrarea benzinei de piroliză la ciclohexan se utilizează o schemă îmbunătățită față de cea care se utilizează în prezent, obținîndu-se randamente superioare. În cazul utilizării numai a benzinei ușoare, este necesar un volum mai mare de utilaj, în schimb consumul de hidrogen este mai redus.

Nettesheim, G., Chem.—Ingr.—Technik, **41**, nr. 12, dec. 1969, p. 1 260—1 265.

CHIMIE ANALITICĂ

Analitica modernă. Se discută progresele însemnate realizate în analitică, ca obținerea de informații asupra compoziției calitative și cantitative, ca și a structurii spațiale a corpurilor și substanțelor chimice individuale. Aceste progrese se referă la metodică (procedee fizice și chimice), executare (precizie, rapiditate, economicitate, posibilitate de automatizare), obținerea, verificarea și exprimarea informațiilor. În detaliu sînt examinate progresele în analiza corpurilor solide anorganice (incluzînd separarea fazelor, omogenizarea, analiza straturilor subțiri), cromatografia de diverse tipuri (de gaz de repartiție, de gaz de adsorbție, de gaz de difuzie, de gaz « dens », de coloană, de strat subțire, de hîrtie, de film), analiza structurală a substanțelor organice (spectroscopia de infraroșu, Raman, de electroni, rezonanța magnetică nucleară, rezonanța de spin electronic, rotația optică, spectrometria de masă, difracția de electroni și de neutroni), precum și prelucrarea datelor și automatizarea în și cu ajutorul chimiei analitice.

Kienitz, H., Angew. Chem., **81**, nr. 19, oct. 1969, p. 723—741.

POLUARE

Controlul conținutului de praf și curățirea aerului. Legislațiile industriale în toată lumea prevăd norme din ce în ce mai severe pentru poluarea aerului cu praf și fum.

Se menționează ultimele realizări ale tehnicii de filtrare și purificare a aerului (scheme și utilaje) prezentate în cadrul expoziției de controlul și purificarea aerului care a avut loc la Londra în luna septembrie 1969.

Dintre realizările mai importante reținatenția filtre cu saci cu sisteme de scuturare, scrubere de gaz tip Venturi, cicloane cu ventilatoarele aferente etc.

În cadrul țesăturilor pentru filtre, s-au prezentat materiale rezultate prin înpîslirea fibrelor sintetice, apte de a fi exploatate în condiții de temperaturi ridicate, fără deformarea porilor. O altă categorie de utilaje a constituit-o filtrele electrostatice umede și uscate.

* * * Chem. Process Eng., **50**, nr. 12, dec. 1969, p. 55—62.

ECONOMIE ȘI ORGANIZARE

Determinarea capacităților optime ale uzinelor de îngrășăminte pe baza costurilor de fabricație și de transport. Pentru determinarea economicității instalațiilor producătoare de îngrășăminte se iau în considerație, pe lîngă costurile de fabricație și costul transportului de la locul de producție la utilizare. Au fost stabilite funcții de tipul:

$$k = \frac{K}{P} = k_v + fA/P + 0{,}376\,\frac{k_t}{v}\,P^{1{,}5},$$

în care: k este costul unei tone de produs; K — costul total compus din K_p, costul producției, și K_t, costul transportului; P — capacitatea de producție; k_v — factor de proporționalitate între costurile variabile — materii prime, energie etc — și capacitate; f — factor de proporționalitate, asemănător pentru costurile fixe; A — valoarea investiției; k_t — costul specific de transport; v — consumul mediu anual pe unitate de suprafață. Minimul acestei funcții indică capacitatea optimă. Pe bază de date valabile pentru R. F. a Germaniei și de ecuații empirice legînd valorile A și P se discută capacități optime pentru instalații de amoniac și azotat de amoniu.

Schmidt, A., Chem.,—Ingr.—Technik, **41**, nr. 22, noiemb. 1969, p. 1 208—1 212.

DIVERSE

Plasma și ingineria chimică. O ramură nouă de preocupări a apărut în științele tehnice, care s-a impus în ultima vreme sub denumirea de ingineria plasmei, domeniu care include în general folosirea gazelor ionizate în industrie.

În prezent se cunosc diferite metode care permit să se producă gaze ionizate pînă la un nivel de 0,1% din totalul moleculelor, ca, de exemplu, combustia la temperaturi ridicate, detonarea, undele de șoc, descărcări diferite electrice (arcul electric, descărcarea indusă de frecvențe radio etc.).

Ingineria plasmei include un domeniu care se extinde între circa 1 200 și 25 000°C și cuprinde, sub aspectul preocupărilor, trei ramuri mai importante.

— Plasma în ingineria chimică, care utilizează reacțiile endotermice care au loc în gaze ionizate, pentru obținerea de noi produse chimice.

— Plasma în ingineria prelucrătoare, care se folosește în tratamente și prelucrări, cu sau fără reacții chimice, înlocuind flacăra prin combustie.

— Plasma energetică, cunoscută mai mult în domeniul generării energiei prin efectul magnetohidrodinamic.

Se tratează pe larg metodele de producere a plasmei și modul cum ea este utilizată în cîteva tehnologii de perspectivă (oxizi de azot, HCN, nitruri metalice, hidrazidă, compuși pe bază de carbon, carbură de uraniu, reacții de reducere etc.). Se trec în revistă, de asemenea, și principalele perspective ale plasmei în domeniul ingineriei prelucrătoare.

Thring, M. W., Ind. Eng. Chem. (Intern. Edition), **61**, nr. 11, noiemb. 1969, p. 49—61.

Utilizările posibile ale oțelurilor de mare rezistență de tip martensitic în construcția utilajului chimic. Se prezintă un studiu complet asupra proprietăților tehnologice a oțelurilor de tip Ni, Co, Mo și Cr, Ni, Co, Mo de mare rezistență, cu posibilități de prelucrare la structura martensitică. În acest sens, cele mai importante probe executate sînt cele de tracțiune, de răsucire, de rezistență la îndoiri repetate și la șoc. În același timp s-au executat încercări repetate de rezistență la presiune pulsatorie asupra unor corpuri goale obținute din bare etalon.

S-a verificat rezistența acestor oțeluri în diferite medii.

Rezultatele atestă posibilitatea de a utiliza pentru anumite scopuri precise aceste oțeluri la construcția de utilaj chimic.

Spähn, H. și Kopp, L., Chem.-Ingr.-Technik, **41**, nr. 23, dec. 1969, p. 1 243—1 251.

Cîteva domenii de utilizare a azotului. Azotul a fost utilizat timp îndelungat drept gaz inert în domeniul temperaturilor și presiunilor curente, în afară de folosirea compușilor săi în industria chimică de bază (amoniac, acid azotic, îngrășăminte, amine etc.).

Se prezintă o monografie aproape completă a utilizărilor fizice ale azotului, care în ultima vreme au luat o amploare însemnată. După o scurtă trecere în revistă a metodelor de fabricare și distribuție a azotului, se trece la descrierea principalelor utilizări ale azotului gaz și azotului lichid.

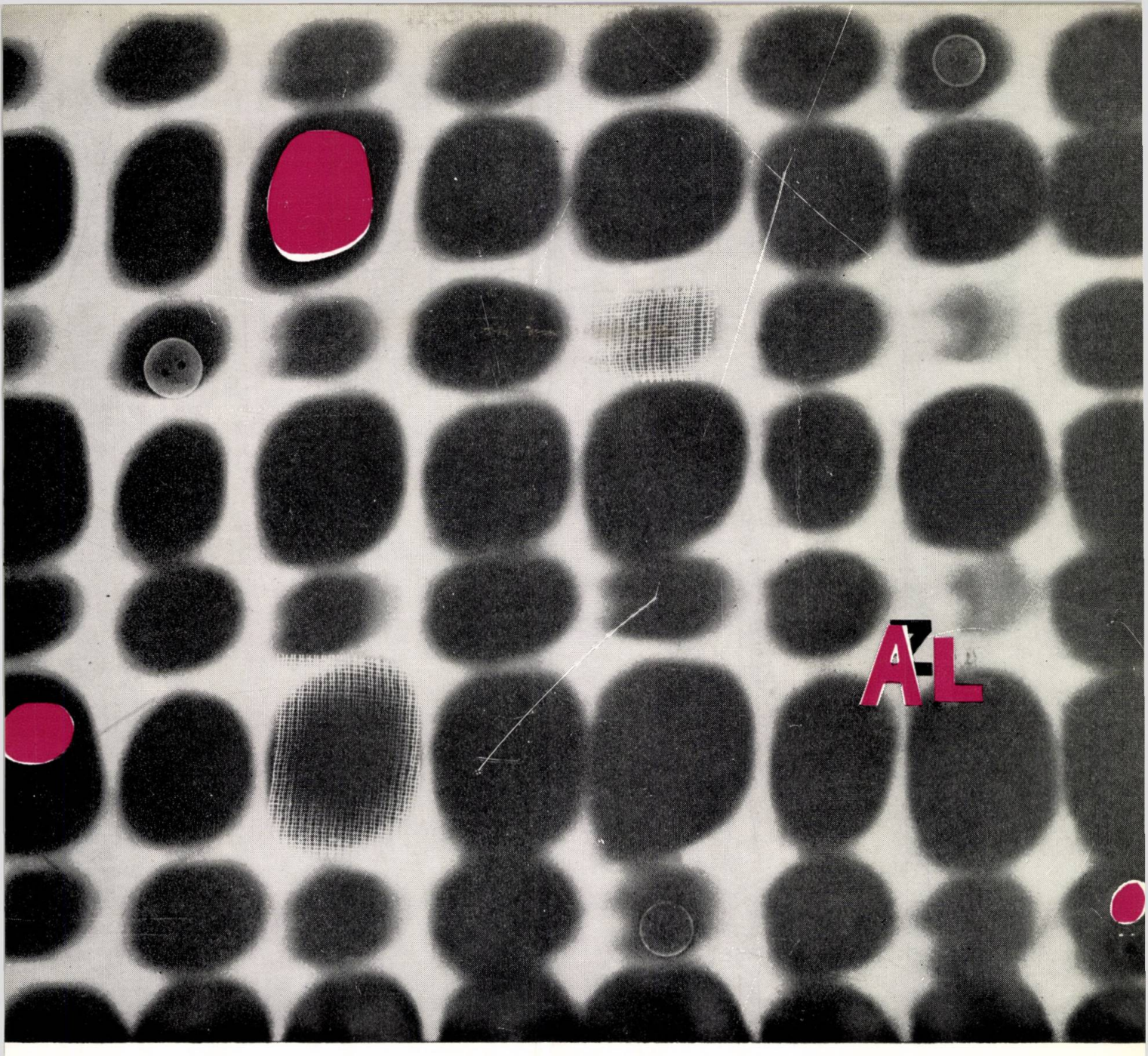
În fiecare categorie se prezintă domeniile de utilizare în diferite ramuri industriale, ca, de exemplu, industria chimică, farmaceutică, alimentară etc.

Spreutels, G. și Robeyns, C., Ind. Chim. Belge **34**, nr. 11, noiemb. 1969, p. 961—964.

REVISTA DE CHIMIE, organ al Ministerului Industriei Chimice și al Consiliului Național al Inginerilor și Tehnicienilor din Republica Socialistă România (C.N.I.T.). Revista este editată de Centrul de documentare al industriei chimice și petroliere. Redacția: București, Bd. N. Bălcescu nr. 16, Sectorul I, telefon 16.78.78. Abonamentele pentru biblioteci, cabinetele tehnice, individuale se pot achita în numerar sau în contul nostru de virament: Centrul de documentare al industriei chimice și petroliere, telefon 14.72.10/176, Bd. N. Bălcescu nr. 16, cont 640—301—14, Banca Națională a Republicii Socialiste România. Filiala Sector I, București. Tarif pentru întreprinderi: lei 160 anual. Tarif pentru abonamentele individuale: lei 30 anual. Prețul unui exemplar: lei 8. Taxele poștale plătite în numerar conform aprobării D.G.P. nr. 10/50/1968.

Tiparul executat la Întreprinderea poligrafică «ARTA GRAFICĂ», Calea Șerban Vodă nr. 133—135, București

Index 43404



COMBINATUL CHIMIC Craiova

produce:

- OXIGEN TEHNIC :
  tip 99 min. 99% vol. oxigen
  tip 98 min. 98% vol. oxigen
  tip 97 min. 97% vol. oxigen
- AZOT COMPRIMAT :
  calitatea I — min. 99,8% vol. azot
  calitatea II — min. 97,5% vol. azot
- AZOTAT DE AMONIU :
  îngrășământ agricol granulat, conținut în azot : min. 34,5%
  umiditate max. 1%
- AMONIAC TEHNIC :
  calitatea I — min. 99,8% amoniac
  calitatea II — min. 99,6% amoniac
- APE AMONIACALE :
  tip 25 — min. 25% amoniac
  tip 20 — min. 20% amoniac
- UREE GRANULATĂ ÎNGRĂȘĂMÎNT
  tip I min. 46% azotat
- UREE FURAJERĂ
  tip II min. 46% azot
- UREE TEHNICĂ
  tip III 46% azot
- CATALIZATOR pentru sinteza amoniacului pe bază de fier cu adaosuri de promotori : Al_2O_3, K_2O, CaO și SiO_2
- CATALIZATOR pentru conversia oxidului de carbon pe bază de fier promotat cu oxid de crom
- CATALIZATOR pentru conversia metanului pe bază de nichel pe suport de aluminiu

COMBINATUL de îngrășăminte chimice TURNU MAGURELE

PRODUCE
UREE GRANULATĂ

- Conținut în azot de 46% și conținut în biuret de max. 1%
- Ureea granulată se livrează în saci de polietilenă de 50 kg

COMBINATUL
VA LIVRA TREI TIPURI
DE ÎNGRĂȘĂMINTE
COMPLEXE GRANULATE

- Tipul I: 16-48-0 (16% N; 48% P_2O_5; 0% K_2O)
- Tipul II: 23-23-0 (23% N; 23% P_2O_5; 0% K_2O)
- Tipul III: 13-26-13 (13% N; 26% P_2O_5; 13% K_2O)

ÎNGRĂȘĂMINTELE
COMPLEXE GRANULATE
SE LIVREAZĂ ÎN SACI DE HÎRTIE
CU UN CONȚINUT DE 50 Kg

ACID
SULFURIC TEHNIC
cu concentrația 95,5—98,5%
ÎNGRĂȘĂMINTE AGRICOLE
COMPLEXE
GRANULATE N.P.K.

FLUOROSILICAT
DE SODIU

- Calitatea I cu max. 98% Na_2SiF_4 și max. 0,5% umiditate
- Calitatea a II-a cu max. 95% Na_2SiF_6 și max. 1% umiditate

Produsele noastre se fabrică în instalații moderne cu cele mai pure materii prime și pot satisface cele mai exigente cerințe în aplicarea la sistemul dvs. de vopsire.

UZINA **Policolor** BUCUREȘTI

Bd. Ion Șulea nr. 309, ✧ Sectorul IV. ✧ Telefon 22.02.20. ✧ Telex: 456

PRODUCE:

(după licența STOLL)

- GRUNDURI SOLUBILE ÎN APĂ, Aplicabile prin procedeul:
  — imersie — flow-coating — stropire
- EMAILURI CU USCARE LA CUPTOR
  — Pentru acoperirea suprafețelor metalice, autoturisme, electromotoare, aparate de uz casnic, autobuze, autocamioane, autoturisme etc.
- VOPSELE PENTRU CONSTRUCȚII
  — Pentru finisarea construcțiilor de zidărie în interior și exterior.
- RĂȘINI POLIESTERICE NESATURATE
  — Pentru lacuri de mobilă și pentru prelucrare în industria maselor plastice.

CERNELURI

POLIGRAFICE

(după licența)

LORILLEUX-LEFRANC

GRUPUL INDUSTRIAL DE LACURI ȘI VOPSELE

CENTRALA DE ÎNGRĂŞĂMINTE CHIMICE FĂGĂRAŞ

COMBINATUL CHIMIC FĂGĂRAŞ

livrează:

AZOTAT DE SODIU

STAS 6030/1959

Utilizat în industria alimentară, siderurgică, textilă, sticlărie etc.

ACID SULFURIC REZIDUAL

Concentraţia 68—73%

Se poate folosi la fabricarea îngrăşămintelor fosfatice.

SULFAT DE SODIU TEHNIC

din recuperări

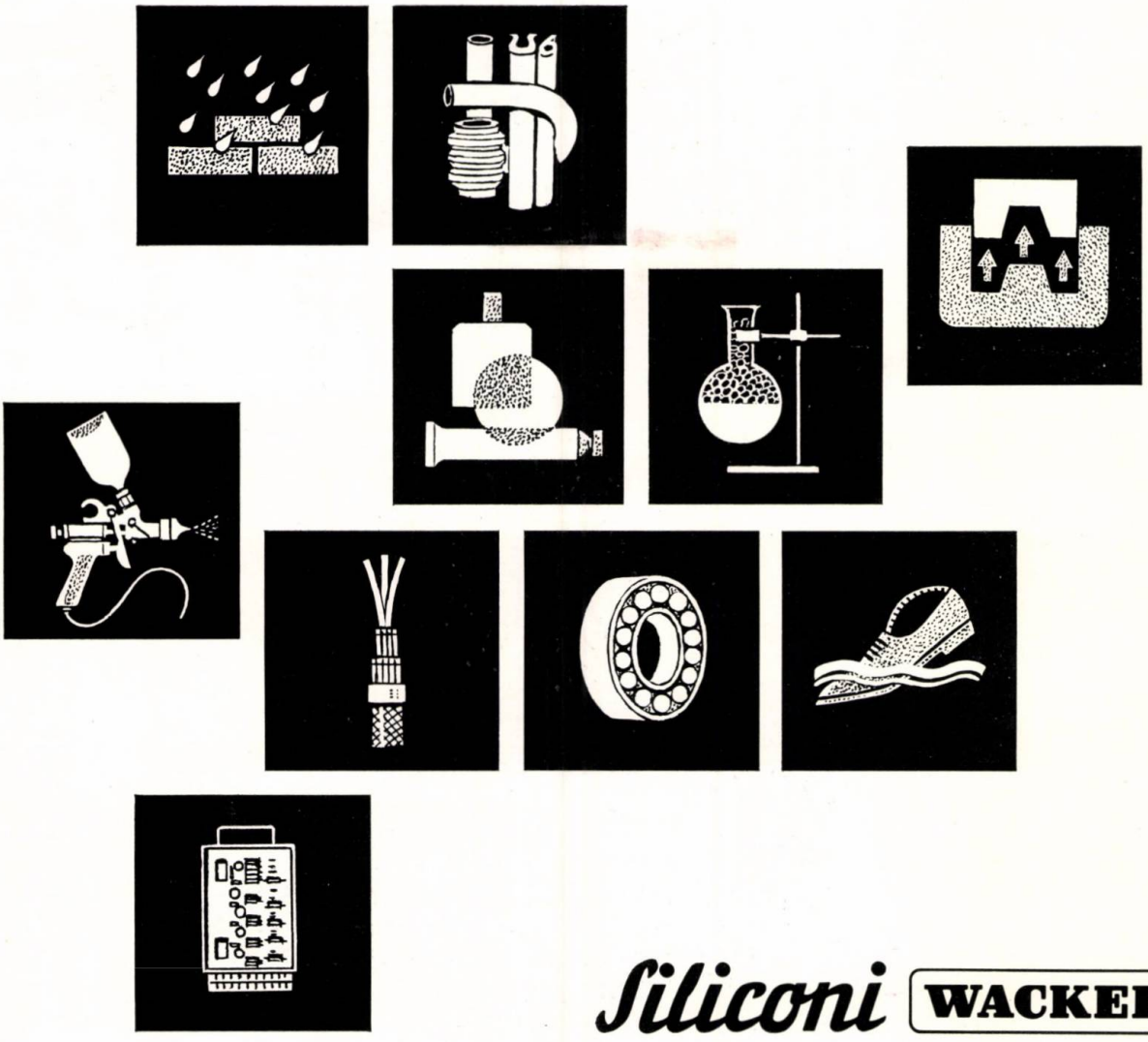
N.I. 3667/1966

Utilizat în industria hîrtiei şi celulozei şi în obţinerea sulfurii de sodiu.

AMINOPLAST PRAF

N.I. 783/1963

Utilizat pentru presarea diferitelor obiecte de larg consum (tăvi, savoniere, farfurii etc.).



Siliconi WACKER

pentru industrie

Uleiuri siliconice
pentru sisteme hidraulice, ca separatori la prelucrarea materialelor plastice, ca agenți termici etc.

Paste siliconice
pentru procese de separare, ca material electroizolant, medii de amortizare etc. ș.a.

Lubrefianți siliconici
pentru rulmenți cu bile și cilindri la temperaturi înalte și joase.

Materiale antispumante siliconice
pentru despumarea sistemelor apoase și neapoase

Materiale de impregnare siliconice
pentru piele, zidărie, hîrtie și textile.

Rășini siliconice
pentru vopsiri termorezistente, pentru combinații cu materii prime organice pentru lacuri, ca lacuri electroizolante din clasa de izolare F și H

Agenți de finisare siliconici
adezivi pentru materiale plastice armate.

Cauciuc siliconic
pentru vulcanizări la cald, pentru piese formate și extrudate, ca : garnituri, tuburi, cabluri, conducte, căptușirea cilindrilor etc.

Cauciuc siliconic
pentru vulcanizări la rece, pentru autoformarea de matrițe elastice de turnare, ca material elastic de etanșare, ca material elastic de inserție pentru scheme și instrumente sensibile

---

Siliconii Wacker rezolvă multiple probleme. Adresați-vă nouă și vă acordăm cu plăcere consultații și informații.

WACKER-CHEMIE GMBH
8 München 22, Postfach,
Telefon (0811) 21091, Telex 05/28 121,
Bundesrepublik Deutschland
Republica Federala a Germaniei

COLOROM CODLEA

COLOROM CODLEA

CENTRALA INDUSTRIALĂ
DE MEDICAMENTE ȘI COLORANȚI
UZINA CHIMICĂ „COLOROM"—CODLEA

PRODUCE :

COLORANȚI
pentru industria de textile, pielărie, hîrtie

PIGMENȚI
pentru mase plastice, lacuri și cerneluri

PRODUSE INTERMEDIARE

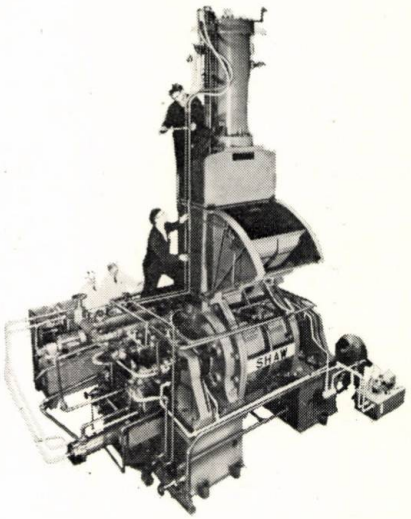
HÎRTIE HELIOGRAFICĂ

PRODUSE
ajutătoare pentru industria de cauciuc

COLOROM CODLEA

COLOROM CODLEA COLOROM CODLEA

Instalaţia SHAW INTERMIX asigură o producţie mai rapidă,



dar aceasta nu e totul...

AMESTECARE DE MARE EFICACITATE

Acţiunea rotorului renumită în lumea întreagă a Intermix-ului asigură o dispersie completă, deoarece cea mai mare parte a operaţiunii de amestec are loc între rotoarele angrenate.

CONTROLUL TEMPERATURII UNIFORME

Construcţia rotorului asigură răcirea cu apă sau încălzirea cu vapori a suprafeţelor care vin în contact cu amestecul

ALEGEREA ALIMENTĂRII ŞI EVACUĂRII

Livrăm dispozitive de alimentare complete sau semiautomate şi pentru evacuarea automată, cu uşă glisantă de mare viteză sau uşă ghilotină.

Instalaţia Shaw Intermix posedă caracteristici de proiectare ale căror avantaje practice au fost studiate şi demonstrate în laboratoarele noastre moderne de cercetări, în care avem posibilitatea să reproducem orice condiţii de funcţionare.

SERVICIILE ATOTCUPRINZĂTOARE ALE FIRMEI FRANCIS SHAW POT FI FOLOSITE ÎN LUMEA ÎNTREAGĂ. SPECIALIŞTII ÎN INSTALAŢII PENTRU INDUSTRIA CAUCIUCULUI ŞI MATERIALELOR PLASTICE

Maşini individuale şi instalaţii complete şi proiecte pentru industria cauciucului şi materialelor plastice.

Experienţa noastră îndelungată în domeniul proiectării şi fabricării maşinilor pentru industria cauciucului şi materialelor plastice ne permite să realizăm instalaţii complete, inclusiv montarea şi punerea în funcţiune.

FRANCIS SHAW

FRANCIS SHAW & Co Ltd

Biroul de vînzări: MANCHESTER, ANGLIA

Simbol: Calender Manchester Tel.: 061-223 1313

Telex: 66-357

BIROURI în LONDRA, BIRMINGHAM şi CANADA

Agenţi şi reprezentanţi în lumea întreagă

PUBLICOM

Produse chimice organice furnizate de I.C.I. pentru industria materialelor plastice, vopselelor, industria farmaceutică, chimia fină, alimentaţia animalelor, industria petrolului, petrochimie şi alte industrii.

Substanţe antioxidante "Topanol"

Metilamine, etilamine şi derivaţi

Mediu pentru transfer de căldură "Thermex"

Alcooli plastifianţi

„Aromasol" H (solvent aromatic)

Butanoli

Octilfenol şi terbutol

Dimetilformamidă

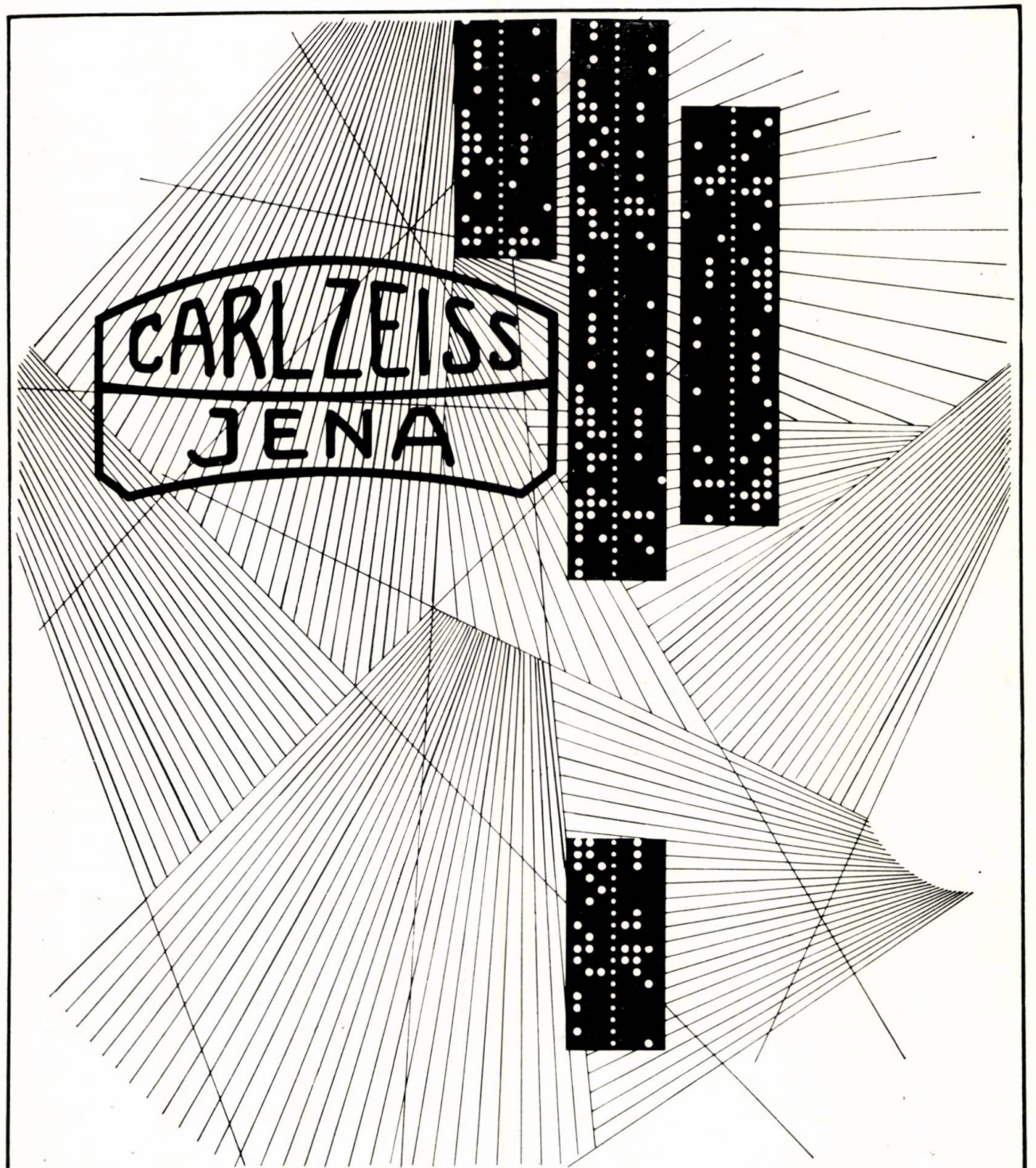
Oxid difenil

3 M6B şi 3 M 46 B

Informaţii suplimentare puteţi obţine de la:
Imperial Chemical Industries Limited
Heavy Organic Chemicals Division
Billingham Teesside, ENGLAND

Adăugaţi numărul de referinţă HH 28

PUBLICOM

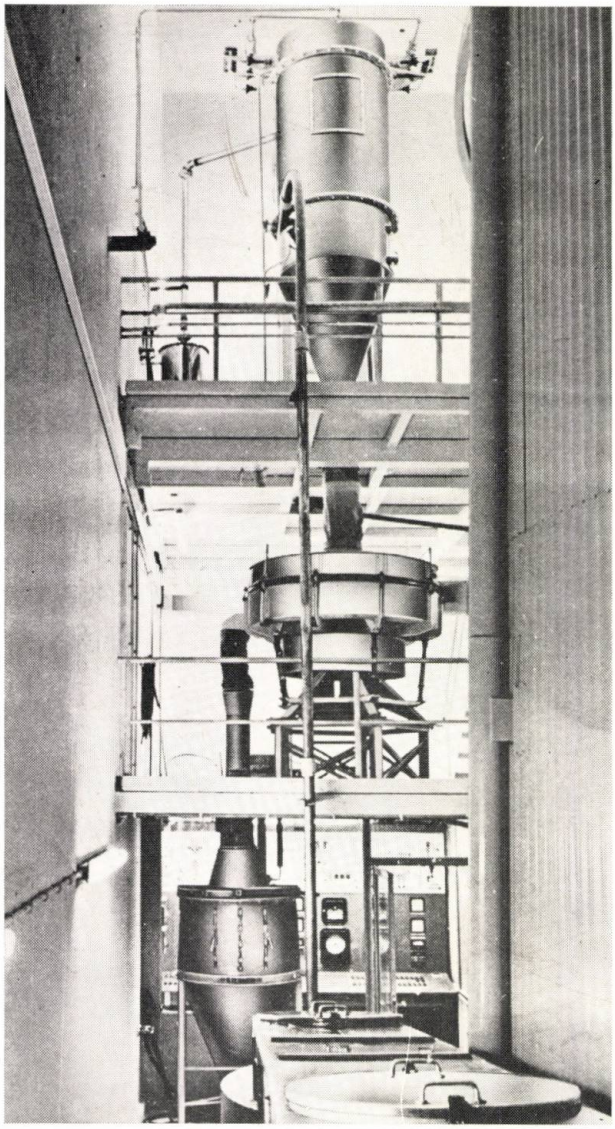


VEB Carl Zeiss JENA

DESCHIZĂTOR DE DRUMURI
AL PROGRESULUI TEHNICO-ȘTIINȚIFIC

REPUBLICA DEMOCRATĂ GERMANĂ

PUBLICOM



ALLGAIER

Maşini cu site pendulare®

pentru domeniile industriale: chimie, farmacologie, materiale plastice, alimente şi delicatese, lapte praf, produse instand, cauciuc, pulbere de metal, pietre şi pămînturi, plăci aglomerate etc., precum şi pentru filtrare, sortare, fracţionare, separare şi desprăfuire pînă la minimum 40 microni, cu o înaltă precizie de separare şi o capacitate optimă orară în raport cu şarjarea, precum şi răcirea şi uscarea.

Vizitaţi-ne la expoziţia:

ACHEMA Frankfurt/Main

din 17—24 iunie 1970
Pavilionul 4, standul F 1, nr. 98

ALLGAIER-WERKE GMBH
D 7336 Uhingen BRD Tel. 07161-6131 Telex 0727

Faites la publicité de vos produits dans la presse roumaine de spécialité

par

PUBLICOM

AGENCE ROUMAINE DE PUBLICITE

22, Bd. N. Bălcesco
Buca est—Roumanie
Téléphone: 15.24.29 — 15.12.99
Adr. télégr.: PUBLICOM
Bucarest

RÉCLAME

- *Moderne*
- *Frappante*
- *Efficienie*

adressée au marché roumain en plaine évolution

acetonitril

CH_3CN

— Puritate, % min.	99
— Aciditate exprimată ca acid acetic, % max.	0,005
— Amoniac liber, p.p.m. (greutate) max.	6
— Apă, p.p.m. (greutate) max.	500
— Acrilonitril, p.p.m. (greutate) max.	500

SE ÎNTREBUINȚEAZĂ CA:

- — Solvent în procesele de separare și extracție selectivă:
  - — la separarea hidrocarburilor olefinice de cele parafinice, a aromatelor de nearomate, a butadienei de butene;
  - — la extracția acizilor grași din uleiuri, a acizilor naftenici din fracțiuni petroliere.
- — Stabilizator al cifrei octanice a benzinelor.
- — Adaos pentru îmbunătățirea proprietăților uleiurilor lubrifiante.
- — Materie primă la obținerea tricloracetonitrilului, a acetamidei.

PENTRU INFORMAȚII SUPLIMENTARE, SERVICIILE NOASTRE TEHNICE VĂ STAU LA DISPOZIȚIE.

CENTRALA INDUSTRIALĂ
DE PETROCHIMIE — PITEȘTI

COMBINATUL PETROCHIMIC — MUNICIPIUL PITEȘTI

Județul Argeș

Șoseaua Giurgiului nr. 127 — Telefon 14150, Telex: 018236

CHIMIMPORT
BUCUREȘTI

For a modern agriculture, for obtaining rich crops, use agricultural chemicals made in Romania

a) **Fertilizers**:

— Ammonium nitrate granules
— Granulates urea
— Calcium ammonium nitrate
— Superphosphate plain, granulated
— Compound fertilizers, granulated types 16.48.0 and 23.23.0

b) **Pesticides:**

— Hexacloran ® (hexachlorocyclohexane, active substance for formulations)
— Detoxan ® (dichlorodiphenyltrichloroethane, active substance for formulations)
— Detox 25 ® (emulsifiablec solution containing 25% dichlorodiphenyltrichlorcethane)
— Criptodin ® (ethyl-mercury based fungicide)
— 2,4 D Sodium salt (weed killer)

c) **Feed suplements for animal**

— Racemic calcium pantothenate
— Ureea
— „Zoofort" (Vamix), biostimulators for meat pigs and sire pigs.

Bucharest — Romania
10, Republicii Blvd., P.O.B. 525
Telephone: 16.06.36
Telex 184 and 185
Cables: CHIMIMPORT — Bucharest

CHIMIMPORT
BUCUREȘTI

E 1446

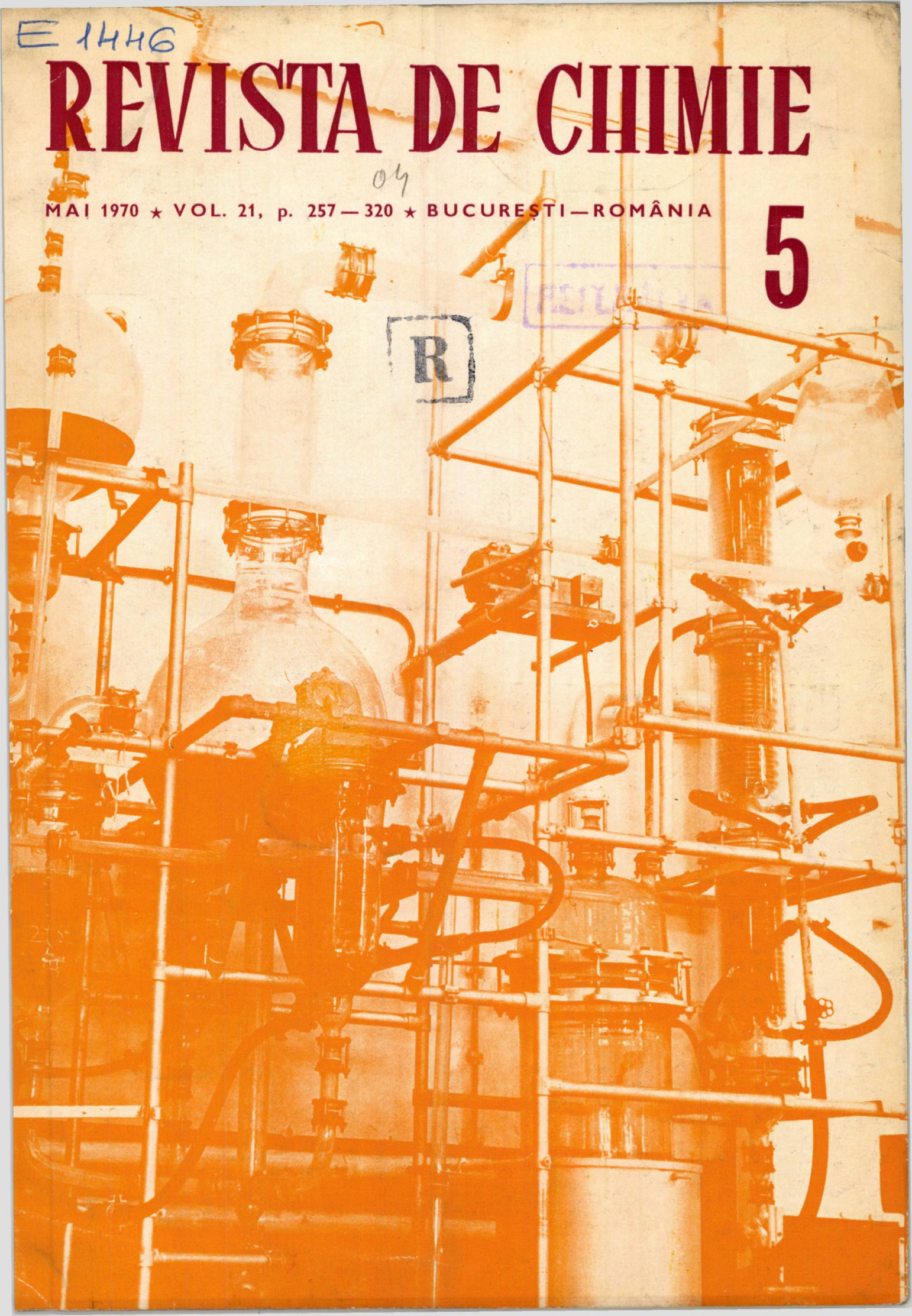
REVISTA DE CHIMIE

04

MAI 1970 ★ VOL. 21, p. 257—320 ★ BUCUREȘTI—ROMÂNIA

5

R



UZINA DE PRODUSE SODICE OCNA MUREȘ

OCNA MUREȘ • Str. Războieni nr. 1 • JUDEȚUL ALBA

Livrează:

- Sodă calcinată grea, greutatea volumetrică 1 kg/l
- Sodă calcinată 98—99,5% Na_2CO_3
- Sodă caustică 96—98% NaOH
- Sodă caustică soluție 39—40% NaOH
- Bicarbonat de sodiu alimentar
- Bicarbonat de sodiu farmaceutic
- Silicat de sodiu solid 1/2
- Silicat de sodiu solid 1/3
- Silicat de sodiu lichid densitate relativă, d_4^{20} 1,36—1,38
- Silicat de sodiu lichid densitate relativă, 1,67—1,71
- Silicat de sodiu lichid densitate relativă, 1,39—1,43
- Silicat de sodiu lichid densitate relativă, 1,50—1,56
- Silicat de sodiu lichid densitate relativă, 1,47—1,50
- Clorură de calciu tehnică hidratată, 65—67%
- Clorură de calciu cristalizată

UPSOM

◇ Ionosil ◇ Sodil ◇ Carbonat de magneziu tehnic ◇ Carbonat bazic de magneziu farmaceutic
◇ Oxid de magneziu tehnic ◇ Oxid de magneziu farmaceutic

GRUPUL INDUSTRIAL DE CHIMIE TÎRNĂVENI

Nr. 5
M A I
VOL. 21
1 9 7 0

REVISTA DE CHIMIE

ORGAN AL MINISTERULUI
INDUSTRIEI CHIMICE
ŞI AL CONSILIULUI NAŢIONAL
AL INGINERILOR ŞI TEHNICIENILOR
DIN REPUBLICA SOCIALISTĂ ROMÂNIA

Cuprins

I. MÎNDRU 255—267 **Substanţe tensioactive cationice. I. Sinteza clorurilor de dodecilpolioxietilenpiridiniu şi dodecilpolioxietilentrimetilamoniu**

N. RĂDULESCU 269—276 **Influenţa solvenţilor în spectrele de absorbţie electronică ale substanţelor organice**

I. PETEU 279—282 **Fabricarea sodei. Obţinerea randamentelor maxime la transformarea clorurii de sodiu în bicarbonat de sodiu**

T. IONESCU, A. ZAHARIA şi L. FILIPESCU 283—285 **Valorificarea sulfului din minereuri cu conţinut scăzut de sulf prin clorurare**

M. BREKNER 287—292 **Studii în elaborarea unor noi tehnologii şi instalaţii pentru fabricarea negrului de fum**

FR. A. GOTHARD 293—296 **Sinteza şi aplicaţiile unor site moleculare. X. Curgerea fluidelor prin paturi de site moleculare granulate**

E. GRÜNWALD 297—302 **Influenţa curentului reversibil la formarea luciului şi asupra capacităţii de dispersie a electroliţilor acizi de cuprare şi nichelare conţinînd adaosuri de luciu speciale**

D. COJOCARU 303—307 **Utilizarea ecuaţiilor de regresie pentru determinarea parametrilor optimi în obţinerea insecticidului pinetox**

SCURTE COMUNICĂRI

AL. CORMOŞ şi G. MARINESCU: *Îmbunătăţirea metodelor de sinteză şi analiză a spinelilor de aluminiu* p. 268

V. CONSTANTIN şi S. ŞONTEA: *Analiza spectrală cantitativă a aliajelor de aluminiu sudabile de mare rezistenţă de tipul Al, Zn, Mg* p. 277

J. REICHEL şi C. TĂRĂBĂŞANU-MIHĂILĂ: *Clormetilarea indigoului şi a tioindigoului* p. 286

CRONICĂ
308

AM REŢINUT PENTRU DUMNEAVOASTRĂ
309

DOCUMENTARE
316

RECENZII
285

COMITETUL DE REDACŢIE AL REVISTEI DE CHIMIE

Ing. dr. **I. Moldovan**, redactor responsabil, ing. **Edith Beral**, prof. dr. docent ing. **E. Bratu**, membru corespondent al Academiei Republicii Socialiste România, Laureat al Premiului de Stat, conf. ing. **A. Constantinescu**, ing. **F. Cuiban**, ing. **A. Diaconescu**, acad. prof. dr. **C. Drăgulescu**, ing. **D. Goidea**, ing. **G. Manolescu**, acad. prof. dr. docent ing. **C. D. Neniţescu**, Laureat al Premiului de Stat, prof. dr. docent **I. V. Nicolescu**, ing. **P. Olteanu**, ing. **B. Roşca**, prof. dr. docent ing. **G. C. Suciu**, membru corespondent al Academiei Republicii Socialiste România, Laureat al Premiului de Stat, ing. **I. Velea**, prof. dr. docent ing. **M. Zapan**

Redactor
ing. **Nelia Mihăilă**

UZINA DE ALUMINIU SLATINA

1. BLOCURI DE ALUMINIU TEHNIC PRIMAR

(STAS 7607—66 și N.I. 4188—66)
Greutatea blocurilor: 16 și 22 kg.
Blocurile de aluminiu sînt destinate retopirii și turnării pieselor din aluminiu sau aliaje de aluminiu

2. SÎRMA LAMINATĂ (NII nr. 3724—66)

Sîrma laminată se obține prin turnare și laminare continuă pe instalații Properzi.
Calitatea aluminiului din care se fabrică sîrmă este în general din marca AIE cu compoziția conform STAS 7607—66.
La cerere se poate fabrica sîrmă de aluminiu laminată și din aluminiu electrolitic calitatea Al 99,5 sau Al 99,7.
Sîrma de aluminiu laminată se utilizează ca semifabricat la trefilare în vederea obținerii sîrmei de aluminiu pentru cabluri electrice.

3. ALIAJ SiAl (NII nr. 3725)

Aliajele SiAl fac parte din grupa siluminiului. Ele se livrează sub formă de blocuri de 16 și 22 kg greutate.
Aliajele SiAl se utilizează în turnătorii pentru turnarea pieselor sau ca prealiaj la elaborarea unor aliaje cu conținut mic de siliciu.

4. ALIAJUL ELOXABIL

Aliajul eloxabil este turnat sub formă de blocuri în greutate de 16 și 22 kg.
Aliajul eloxabil se utilizează la turnarea unor piese pretabile tratamentului de suprafață.

5. PLĂCI ȘI BARE DIN ALUMINIU (N.I. 4187—68)

Aceste produse se fabrică din aluminiu marca Al 99,5. La cerere se pot utiliza și alte calități de aluminiu la fabricarea plăcilor și barelor conform STAS 7607—66.
Plăcile se utilizează ca semifabricate în vederea fabricării tablei prin laminare.
Barele sînt utilizate ca semifabricate în vederea fabricării diverselor profile prin extruziune sau a sîrmei prin laminare.
Plăcile și barele se obțin prin turnare verticală semicontinuă.
Lungimea barelor și plăcilor din aluminiu va fi cuprinsă între 350 și 5 800 mm, conform dorinței beneficiarilor.

GRUPUL INDUSTRIAL DE ALUMINIU
SLATINA, JUDEȚUL OLT

CONTENTS

I. MÎNDRU

Tensioactive cationic substances. I. Synthesis of dodecilpolyoxiethylenepiridinium and dodecilpolyoxiethylenetrimethylammonium 265

AL. CORMOȘ G., MARINESCU

Improving the synthesis and analysis methods of aluminium spinels..... 268

N. RĂDULESCU

The influence of solvents in the electronic absorption spectra of the organic substances 269

V. CONSTANTIN, S. SONTEA

The quantitative spectral analysis of highly resistant weldable aluminium alloys of the Al, Zn, Mg type 277

I. PETEU

Soda production. The obtention of maximum yields on transforming the sodium chloride into the sodium bicarbonate 279

T. IONESCU, A. ZAHARIA, L. FILIPESCU

Turning to account by chlorination the sulphur from ores with low sulphur content 283

J. REICHEL, C. TĂRĂBĂȘANU-MIHĂILĂ

Chlormethylation of the indigo and of the thioindigo 286

M. BREKNER

Studies concerning the elaboration of new technologies and installations for carbon black production 287

FR. A. GOTHARD

The synthesis and applications of some molecular sieves. X. The fluid flowing through granulated molecular sieve beds 293

E. GRÜNWALD

The influence of the reversible current on glitter formation and dispersion capacity of the copper- and nickel plating acids containing special glitter additions.. 297

D. COJOCARU

The use of regression equations for determining the optimmum parameters in the obtention of the pinetox insecticide 303

MUSZAKI KÖNYVTÁR 1883

N. Rădulescu: **The influence of solvents in the electronic absorption spectra of the organic substances**

The paper discusses the problem of the influence of solvents on the electronic absorption spectra of organic molecules implying transitions $\pi \rightarrow \pi^{\times}$ and $n \rightarrow \pi^{\times}$. The changes observed in spectra are interpreted on the basis of physical interactions established between the non-polar or polar molecules of the dissolved and solvent and concretized in the solvation phenomenon.

A personal conclusion is that the spectral modifications determined by the solvent correlates better with the phenomena which are also determined by solvation: the Y nucleofilicitated parameters from the Winstein equation, the S parameters from the Brownstein equation, steric courses in the stereospecific reactions, reaction speeds etc.

The problem of the modifications occurred in the electronic absorption spectra when then solvent determines some chemical modifications of the dissolved molecules equilibrium, dissociation and tautomer displacements, complex formation) is also discussed.

Rev. Chim. **21**, 1970, nr. 5, p. 269
D.C. 66.062: 543.422

T. Ionescu, A. Zaharia, L. Filipescu: **Turning to account by chlorination the sulphur from ores with low sulphur content**

The studied sulphur ores with an elementary sulphur content comprised between 10 and 35% have been chlorinated with gaseous chlorine at a temperature of 137.1°C. Very pure S_2Cl_2 has been obtained. The desulphuration yield exceeds 95%.

Rev. Chim. **21**, 1970, nr. 5, p. 285
D.C. 661.2'

M. Brekner: **Studies concerning the elaboration of new technologies and installations for carbon black production**

The author discusses the main aspects of researches aiming at the elaboration of some new manufacturing technologies of HAF-, ISAF- and FEF-type carbon black.

One discusses the theoretical aspects on which the selection of the raw materials for these technological processes are based as well as the influence of the structural composition of the hydrocarbon mixtures on the technical-economic fabrication indexes.

Starting from the main kinetic characteristics of the carbon black formation process by the thermic decomposition of hydrocarbons, the author presents the most important technological and constructive elements which have to be taken into consideration in studying and working out new technologies as well as in the dimensioning of some reactors for carbon black obtention.

The technical performances of the newly elaborated tehnologies are also presented.

Rev. Chim. **21**, 1970, nr. 5, p. 289
D.C. 661.666.4

Fr. A. Gothard: **The synthesis and applications of some molecular sieves. X. The fluid flowing through granulated molecular sieve beds**

The paper presents the results of an experimental study concerning the flowing of fluids in columns with sorbents of foreign origin and molecular sieves produced in Romania. Were determined the parameters of friction coefficients, the upper limit of the laminary flowing field, the contribution of the external macroporosity to the hydrodynamic resistance of the bed and the effect of adsorption heat release in the air drying process with molecular sieves on pressure drop.

Rev. Chim. **21**, 1970, nr. 5, p. 293
D.C. 661.183.6

E. Grünwald: **The influence of the reversible current on glitter formation and dispersion capacity of the copper-and nickel plating acids containing special glitter additions**

The influence was studied of reversing the polarity of the continuous current during the electrolysis of the glitter of the galvanic nickel and copper deposits as well as on the penetration power of the electrolytes used for the depositing of the two metals.

Rev. Chim. **21**, 1970, nr. 5 p. 297
C.D. 621.357:669.39:669.248,7

СОДЕРЖАНИЕ

И. МЫНДРУ

Тензиоактивные катионные вещества. I. Синтез хлорид додецил полиоксиэтиленпиридина и додецил пол иоксиэти лентри метил а м мония. 265

АЛ. КОРМОШ, Г. МАРИНЕСКУ

Улучшение методов по синтезу и анализу спинелей алюминия. 268

Н. РЭДУЛЕСКУ

Влияние растворителей в спектрах электронного поглощения органических веществ. 269

В. КОНСТАНТИН, С.ШОНТЯ

Спектральный количественный анализ сплавов из сварочного алюминия большой плотности типа AI, Zn, Mg. 277

И. ПЕТЕУ

Производство соды. Получение максимальных выходов при превращении хлорида натрия в бикарбонат натрия. 279

Т. ИОНЕСКУ, А. ЗАХАРИЯ, Л. ФИЛИПЕСКУ

Освоение серы из руды с пониж енным содержанием серы путём хлорирования. 283

Ж. РЕЙХЕЛ, К. ТЭРЭБАШАНУ

Лорметилирование индиго и тиоиндиго 286

М. БРЕКНЕР

Изучение для разработки ряда новых технологий и установок для производства сажи. 287

Фр. А. ГОТАРД

Синтез и применение ряда молекулярных сит. X. Течение флюидов через постели гранулированных молекулярных сит. 293

Е. ГРЮНВАЛЬД

Влияние обратимого тока на образование блеска и на способность диспергирования кислотных электролитов по омеднению и никелированию имеющих специальные добавки для блеска 297

Д. КОЖОКАРУ

Применение регрессивных уравнении для определения оптимальных параметров по получению инсектицида пинетокс. 303

Н. Рэдулеску: **Влияние растворителей в спектрах электронного поглощения органических веществ.**

В статье обсуждается вопрос влияния растворителя на те спектры электронного поглощения органических молекул которые предполагают переходы $\pi \rightarrow \pi^{\times}$ и $\pi \rightarrow \pi^{\times}$. Изменения наблюдаемые в спектрах интерпретируют на основе физических взаимодействии установленных между неполярными или полярными молекулами растворения и растворителя и конкретизированных в явлении сольватации. Личное заключение автора состоит в том что спектральные изменения вызванн не растворителем коррелируются лучше с теми явлениями которые были вызваны и сольватацией; ядернонаполненные параметры у из уравнения Винштейна, параметры из уравнения Бровнштейна, стереонаправленность в стереоспецифических реакциях, реактивные скорости, и т.д. Обсуждается вопрос изменении происходящих в спектрах электронного поглощения когда растворитель вызывает химические изменения растворенной молекулы (перемещение равновесия, разъединения и таутомеры перехода, образование комплексов).

Rev. Chim. **21**, 1970, nr. 5, p. 269

Д.К. 66.062:543.422

Т. Ионеску, А. Захария, Л. Филипеску: **Освоение серы из руды с пониженным содержанием серы путём хлорирования.**

Изучаемые сернистые руды с содержанием элементарной серы между 10 и 35% были отхлорированы газообразным хлором при температуре в 137,1 °С. Получили очень чистый S_2Cl_2 Выход обессеривания превышает 95%.

Rev. Chim. **21**, 1970, nr. 5, p. 283

Д.К. 661.2

М. Брекнер: **Изучение для разработки ряда новых технологии и установок для производства сажи.**

В настоящей статье автор трактует основные проблемы которые составляют предмет исследовании для разработки ряда новых технологии для производства сажи типа ХАФ, ИСАФ и ФЕФ. Приводятся теоретические аспекты которые стоят в основе селекционирования сырья для этих технологических процессов, а также и влияние структурного состава смеси углеводородов на технико-экономические показатели производства. Начиная с основных кинетических характеристик процесса образования сажи путём термического расщепления, автор приводит наиболее важные элементы технологического и конструктивного характеров, которые необходимо учитывать при иследовании и разработке ряда новых технологии, а также и размеры для ряда реакторов для получения сажи. Указываются также и технические результаты новых разработанных технологии.

Rev. Chim. **21**, 1970, nr. 5, p. 287

Д.К. 661.666.4

Ф. А. Готард: **Синтез и применение ряда молекулярных сит. X. Течение флюидов через постели гранулированных молекулярных сит.**

В работе приводятся результаты опытного изучения течения флюидов в всасывающих колонках иностранного происхождения и молекулярных сит отечественного производства. Определили параметры коэффициентов трения, высший предел в области ламинарного течения, максимальные скорости для восходящих течении, содействие внешней макропористости для гидродинамического сопротивления постели и результат выделения адсорбционной теплоты воздуха в процессе сушки молекулярными ситами на падение давления

Rev. Chim. **21**, 1970, nr. 5, p. 293

Д.К. 661.183.6

Е. Грюнвальд: **Влияние обратимого тока на образование блеска и на способность диспергирования кислотных электролитов по омеднению и никелированию имеющих специальные добавки для блеска.**

Изучают влияние инверсии полярности постоянного тока во время электролиза на блеск гальванического осаждения никеля и меди и на пробивную силу электролитов применяемых для осаждения этих двух металлов.

Rev. Chim. **21**, 1970, nr. 5, p. 297

Д.К. 621.357:669.39:669.248.7

INHALT

I. MÎNDRU:

Kationische oberflächenaktive Stoffe. I. Synthese der Dodezylpolyoxyethylenpyridin- und Dodezylpolyoxyethylentrimethylammoniumchloride 265

AL. CORMOȘ, G. MARINESCU

Verbesserung der Verfahren zur Synthese und Analyse der Aluminiumspinelle.. 268

N. RĂDULESCU

Einfluss der Lösungsmittel auf die Spektren der elektronischen Absorbtion organischer Stoffe 269

V. CONSTANTIN, S. SONTEA

Quantitative Spektralanalyse der schweissbaren hochfesten Aluminiumlegierungen vom Typ Al, Zn, Mg 277

I. PETEU

Herstellung des Sodas. Erreichung einer maximalen Ausbeute bei der Umwandlung des Natriumchlorids in Natriumbikarbonat 279

T. IONESCU, A. ZAHARIA, L. FILIPESCU

Verwertung des Schwefels aus schwefelarmen Erzen durch Chlorierung.... 283

J. REICHEL, C. TĂRĂBĂȘANU-MIHĂILĂ

Die Chlormethylierung des Indigo und des Thioindigos 286

M. BREKNER

Forschungen zur Entwicklung neuer Verfahren und Anlagen zur Russerzeugung 287

FR. A. GOTHARD

Synthese und Anwendung einiger Molekularsiebe. X. Strömung der Fluide durch gekörnte Molekularsiebfilter 293

E. GRÜNDWALD

Einfluss des Umkehrstroms auf die Glanzbildung und die Streuungsfähigkeit der sauren Verkupferungs- und Vernicklungselektrolyten mit Spezialglanzzusätzen 297

D. COJOCARU

Anwendung der Regressionsgleichung zur Bestimmung der Optimalparameter für die Erzeugung des Pinetox-Insektenvertilgungsmittels 303

N. Rădulescu: **Einfluss der Lösungsmittel auf die Spektren der elektronischen Absorbtion organischer Stoffe**

Der Verfasser behandelt das Problem des Einflusses von Lösungsmitteln auf jene Spektren der elektronischen Absorbtion organischer Moleküle, die Transaktionen $\pi \rightarrow \pi^{\times}$ und $n \rightarrow \pi^{\times}$ voraussetzen. Die in den Spektren beobachteten Veränderungen werden auf Grund der physikalischen Wechselwirkung zwischen unpolaren und polaren Molekülen des gelösten und des Lösungsmittels ausgewertet und finden im Solvatationsprozess ihren Niederschlag.

Eine persönliche Schlussfolgerung besteht darin, dass die, durch das Lösungsmittel bedingten Spektralveränderungen besser mit jenen Erscheinungen korrelieren, die ebenfalls durch die Solvatation bedingt sind: Parameter der Nukleophyllizität Y in der Winstein-Gleichung, S-Parameter in der Brownstein-Gleichung, sterische Verlaufe in stereospezifschen Reaktionen, Reaktionsgeschwindigkeit usw. Der Verfasser behandelt desgleichen das Problem der Veränderungen, die in den Spektren der elektronischen Absorbtion eintreten, wenn das Lösungsmittel chemische Veränderungen des gelösten Moleküls bewirken (Gleichgewichtsverschiebungen, Dissotiation- und Tautomerverschiebungen, Komplexbirdung).

Rev. Chim. **21**, 1970, nr. 5, p. 269
D.K. 66.062: 543.422

T. Ionescu, A. Zaharia, L. Filipescu: **Verwertung des Schwefels aus schwefelarmen Erzen durch Chlorierung**

Die untersuchten Schwefelerze mit elementarem Schwefelgehalt zwischen 10 und 35% wurden mit gasförmigen Chlor bei einer Temperatur von 137,1°C chloruriert und S_2Cl_2 mit einem hohen Reinheitsgrad erzielt. Die Entschwefelungsausbeute überschreitet 95%.

Rev. Chim. **21**, 1970, nr. 5, p. 283
D.K. 661.2'

M. Brekner: **Forschungen zur Entwicklung neuer Verfahren und Anlagen zur Russerzeugung**

Der Verfasser behandelt in der vorliegenden Arbeit vorrangige Fragen, die sich in der Forschung bei der Entwicklung neuer Verfahren zur Erzeugung der Russtypen HAF, ISAF und FEF stellen.

Es werden die theoretischen Erwägungen in bezug auf die Rohstoffauswahl sowie der Einfluss der strukurmässigen Zusammensetzung der Kohlenwasserstoffgemische auf die technischen und wirtschaftichen Kennziffern der Russfabrikation dargelegt.

Von den hauptsächlichen kinetischen Charakteristiken des Russbildungsprozesses ausgehend erläuter der Verfasser die wichtigsten Elemente technologischer und konstruktiver Natur, denen in der Erforchung neuer Russtechnologien und der Dimensionierung neuer Russöfen Rechnung getragen werden muss.

Gleichzeitig werden einige Charakteristiken der technischen Leistungsfähigkeit der neuen Technologien angeführt.

Rev. Chim. **21**, 1970, nr. 5, p. 287
D.K. 661.666.4

Fr. A. Gothard: **Synthese und Anwendung einiger Molekularsiebe. X. Strömung der Fluide durch gekörnte Molekularsiebfilter**

Im Aufsatz werden die Ergebnisse einer Experimentalstudie in bezug auf den Durchfluss der Fluide in Kolonnen mit Saugstoffen, die aus dem Ausland bezogen werden, und in Molekularsieben rumänischer Fabrikation dargelegt.

Der Verfasser ermittelte die Parameter der Reibungskoeffizienten, die obere Grenze der Laminarströmung, die Höchstgeschwindigkeiten für die aufsteigende Strömung, den Beitrag der äusseren Makroporosität gegenüber dem hydrodynamischen Widerstand des Bettes und die Auswirkung der Abstrahlung der Absorbtionswärme während des Trocknungsvorgangs der Luft in den Molekularsieben auf den Druckabfall.

Rev. Chim. **21**, 1970, nr. 5, p. 293
D.K. 661.183.6

E. Grünwald: **Einfluss des Umkehrstroms auf die Glanzbildung und die Streungsfähigkeit der sauren Verkupferungs- und Vernicklungselektrolyten mit Spezialglanzzusätzen**

Es wird der Einfluss der Umkehrung der Polarität des Gleichstroms während der Elektrolyse auden Glanz der palvanischen Nickel -und Kupferôberzüge und auf die Eindringkraft der Elektrolyten, die für Abse zung der beiden Metalle untersucht.

Rev. Chim. **21**, 1970, nr. 5, p. 297
D.K. 621,357:669.39:669.248.7

SOMMAIRE

I. MÎNDRU

Substances tensioactives cationiques. I. La synthèse des chlorures de dodecilpolyoxiéthylènetriméthylammonium 265

AL. CORMOȘ, G. MARINESCU

L'amélioration des méthodes de synthèse et d'analyse des spinelles d'aluminium 268

N. RĂDULESCU

L'influence des solvants dans les spectres d'absorption électronique des substances organiques 269

V. CONSTANTIN, S. SONTEA

L'analyse spectrale quantitative des alliages d'aluminium soudables hautement résistants du type Al, Zn, Mg..... 277

I. PETEU

La fabrication de la soude. Obtention des rendements maximums à la transformation du chlorure de sodium en bicarbonate du sodium 279

T. IONESCU, A. ZAHARIA, L. FILIPESCU

La valorisation du soufre des minerais à faible teneur en soufre par chloruration 283

J. REICHEL, C. TĂRĂBĂȘANU-MIHĂILĂ

Le chloreméthylation de l'indigo et du thioindigo 286

M. BREKNER

Etudes sur l'élaboration de nouvelles technologies et installations pour la fabrication du noir de fumée..... 287

FR. A. GOTHARD

La synthèse et les applications de certains tamis moléculaires. X. L'écoulement des fluides par des lits de tamis moléculaires granulés 293

E. GRÜNWALD

L'influence du courant réversible à la formation du lustre et sur la capacité de dispersion des électrolytes acides de cuivrage et nickelage contenant des adjonctions de lustre spéciales..... 297

D. COJOCARU

L'utilisation des équations de régression pour déterminer les paramètres optimums dans l'obtention des insecticides pinetox 303

N. Rădulescu: **L'influence des solvants dans les spectres d'absorption électronique des substances organiques**

L'article discute le problème de l'influence du solvant sur les spectres d'absorption électronique des molécules organiques qui impliquent des transitions $\pi \rightarrow \pi^{\times}$ et $n \rightarrow \pi^{\times}$.

Les modifications observées dans les spectres sont interprétées sur la base des interactions physiques établies entre les molécules non-polaires ou polaires de dissous et dissolvant et sont concrétisées dans le phénomène de la solvatation.

Une conclusion personnelle est celle que les modifications spectrales déterminées par le solvant sont mieux corrélées avec les phénomènes qui sont, eux aussi, déterminés par la solvatation: les paramètres de nucléofilicité Y de l'équation Winstein, les paramètres S de l'équation Brownstein, les cours stériques dans des réactions stéréospécifiques, les vitesses de réaction etc.

On discute le problème des modifications intervenues dans les spectres d'absorption électronique lorsque le solvant détermine les modifications chimiques de la molécule dissoute (déplacements d'équilibres, de dissociations et tautomères, formation de complexes).

Rev. Chim. **21**, 1970, nr. 5 p. 269
C.D. 66.062: 543.422

T. Ionescu, A. Zaharia, L. Filipescu: **La valorisation du soufre des minerais à faible teneur en soufre par chloruration**

Les minerais de soufre étudiés, dont la teneur en soufre élémentaire est comprise entre 10 et 35% ont été chlorurés au chlore gazeux à la température de 137,1°C. S_2Cl_2 à l'état très pur a été obtenu. Le rendement de désulfuration dépasse 95%.

Rev. Chim. **21**, 1970, nr. 5, p. 283
C.D. 661.2'

M. Brekner: **Etudes sur l'élaboration de nouvelles technologies et installations pour la fabrication du noir de fumée**

L'auteur discute les principaux problèmes qui sont à l'étude en vue de l'élaboration de nouvelles technologies pour la fabrication du noir de fumée du type MAF, ISAF et FEF.

On présente les aspects théoriques qui sont à la base de la sélection des matières premières pour ces procès technologiques, ainsi que l'influence de la composition structurale des mélanges d'hydrocarbure sur les indices technico-économiques de la fabrication.

A partir des principales caractéristiques cinétiques du processus de formation du noir de fumée par décomposition thermique des hydrocarbures, l'auteur présente les éléments plus importants à caractères technologique et constructif qui doivent être pris en considération dans la recherche et l'élaboration de technologies nouvelles, ainsi que dans l'établissement des dimensions de réacteurs pour l'obtention du noir de fumée.

On présente également les performances techniques des nouvelles technologies élaborées.

Rev. Chim. **21**, 1970, nr. 5 p. 287
C.D. 661.666.4

Fr. A. Gothard: **La synthèse et les applications de certains tamis moléculaires. X. L'écoulement des fluides par lits de temis moléculaires granulés**

L'article présente les résultats de l'étude expérimentale de l'écoulement des fluides en colonnes avec des sorbents de provenance étrangère et des tamis moléculaires fabriqués en Roumanie. On a déterminé les paramètres des cœfficients de friction, la limite supérieure du domaine de l'écoulement laminaire, les vitesses maximums pour les courants ascendants, la contribution de la macroporosité extérieure à la résistance hydrodynamique du lit et l'effet du dégagment de la chaleur d'adsorption dans le processus de séchage de l'air aux tamis moléculaires sur la chute de pression.

Rev. Chim. **21**, 1970, nr. 5, p. 293
C.D. 661.183.6

E. Grünwald: **L'influence du courant réversible à la formation du lustre et sur la capacité de dispersion des électrolytes acides de cuivrage et nickelage contenant des adjonctions de lustre spéciales**

On étudie l'influence de l'inversion de la polarité du courant continuu durant l'électrolyse sur le lustre des dépôts galvaniques de nickel et de cuivre et sur la puissance de pénétration des électrolytes utilisés pour la dépôt des deux métaux.

Rev. Chim. **21**, 1970, nr. 5, p. 297
C.D. 621,357:669.39:669.248.7

I. Mîndru

SUBSTANȚE TENSIOACTIVE CATIONICE

I. SINTEZA CLORURILOR DE DODECILPOLIOXIETILEN-PIRIDINIU ȘI DODECILPOLIOXIETILEN-TRIMETILAMONIU

Sărurile de piridiniu și trimetilamoniu, al căror radical alchilic depășește opt atomi de carbon, în soluții apoase se comportă ca coloizi de asociație. Peste o anumită concentrație, numită concentrație critică micelară (CCM), are loc asocierea mai multor molecule, cu formarea micelelor [1, 2]. De asemenea, aceste săruri cu radical alchilic lung au proprietatea de a fi tensioactive, micșorează tensiunea superficială și interfacială și, în același timp, sînt cunoscute pentru proprietățile lor bactericide [3].

Proprietățile enumerate atît pentru sărurile de piridiniu, cît și cele de trimetilamoniu sînt determinate de lungimea și de natura radicalului alchilic. De exemplu, CCM scade după o relație logaritmică cu creșterea numărului de atomi de carbon din radicalul alchilic, după cum a arătat K l e v e n s [4].

Modificarea naturii radicalului alchilic (partea hidrofobă a moleculei) trebuie să aducă schimbări importante în comportarea acestor săruri din punctul de vedere al capacității de micelizare și a comportării superficiale.

În această lucrare autorul și-a propus să sintetizeze și să studieze compuși în care radicalul alchilic este întrerupt de prezența unuia sau a mai multor heteroatomi. Au fost sintetizați compuși de tipul:

$$[n\text{-}C_{12}H_{25}(OCH_2CH_2)_n\overset{+}{N}(CH_3)_3]Cl^-$$

și:

$$[n\text{-}C_{12}H_{25}(OCH_2CH_2)_n\overset{+}{N}C_5H_5]Cl^-$$

în care $n = 0,1$ și 2.

Aceste săruri se deosebesc de sărurile clasice de trimetilamoniu și piridiniu prin intercalarea între radicalul alchilic și atomul de azot cuaternar a grupelor $-OCH_2CH_2-$.

Acești compuși, practic, se pot obține pornind de la alchilmonoeterii etilenglicolilor, prin transformarea acestora în derivați halogenați și reacția lor cu piridină sau trimetilamină.

Pentru obținerea alchilmonoeterilor etilenglicolilor există mai multe posibilități. Dintre cele mai utilizate sînt reacția dintre alcoolul superior și etilenoxid. În acest caz se obține un amestec de alchilmonoeteri ai etilenglicolilor, care, pentru grade mici de etoxilare, prezintă o distribuție N y c a n d e r [5]. Separarea componenților din amestecul de reacție este o problemă dificilă chiar prin distilare moleculară.

Pentru n-$C_{12}H_{25}OCH_2CH_2OH$, preparat prin condensarea alcoolului lauric cu etilenoxid, în literatură se găsesc indici de refracție diferiți: $n_D = 1,4435$ din rezultatele lui W r i g l e y și colaboratorii [6] și $n_D^{25} = 1,4417$ din datele lui C h a k o v s k o y și colaboratorii [7] ceea ce indică încă nesiguranță în ceea ce privește omogenitatea produselor.

Recent s-au descris în literatură cîteva metode cromatografice de separare [8, 9], care sînt însă cu aplicabilitate limitată.

A doua metodă constă în folosirea reacției Williamson de obținere a eterilor din halogenuri de alchil și sarea monosodică a etilenglicolilor corespunzători:

$$RX + NaO(CH_2CH_2O)_nH \rightarrow R{-}O(CH_2CH_2O)_nH + NaX$$

Reacția aceasta a mai fost folosită pentru sinteza unor detergenți neionici unitari, derivați ai alcoolilor superiori [10—14].

Prin folosirea unui exces mare de glicol în raport cu sodiul se evită formarea dieterilor ca produse secundare.

Partea experimentală și rezultate

Pentru obținerea clordodecanului s-a folosit alcool lauric pur Schucardt cu punctul de topire 24°C. Acesta a fost distilat pe o coloană cu ace, folosindu-se numai fracțiunea de mijloc, care fierbe la 104°C/2 mm Hg.

Prin cromatografie în fază de vapori s-a dovedit că puritatea alcoolului este de peste 99,8%. Acesta a fost transformat în clordodecan prin metoda V o g e l [15] cu clorură de tionil și piridină.

Prin reacția dintre clordodecan și sarea monosodică a etilen-dietilen- și trietilenglicolilor s-au obținut dodecilmonoeterglicolii respectivi. Aceștia au fost transformați în derivați clorurați prin metoda V o g e l [15].

Caracteristicile fizice și analitice ale clorurilor sintetizate sînt următoarele:

Compusul	P.f. la 2 mm Hg	n_D^{25}	Analiza clorului, %	
			găsit	calculat
$C_{12}H_{25}Cl$	87,5—88	1,4410	17,45	17,36
$C_{12}H_{25}OCH_2CH_2Cl$	117 —120	1,4420	14,70	14,69
$C_{12}H_{25}(OCH_2CH_2)_2Cl$	160 —164	1,4450	12,20	11,79
$C_{12}H_{25}(OCH_2CH_2)_3Cl$	197 —203	1,4520	10,40	10,55

Clorul s-a dozat prin metoda S c h ö n i g e r [16] prin arderea substanței în atmosferă de oxigen pe fir de platină și titrarea potențiometrică a ionului Cl^-, folosind ca electrod indicator Ag—ClAg.

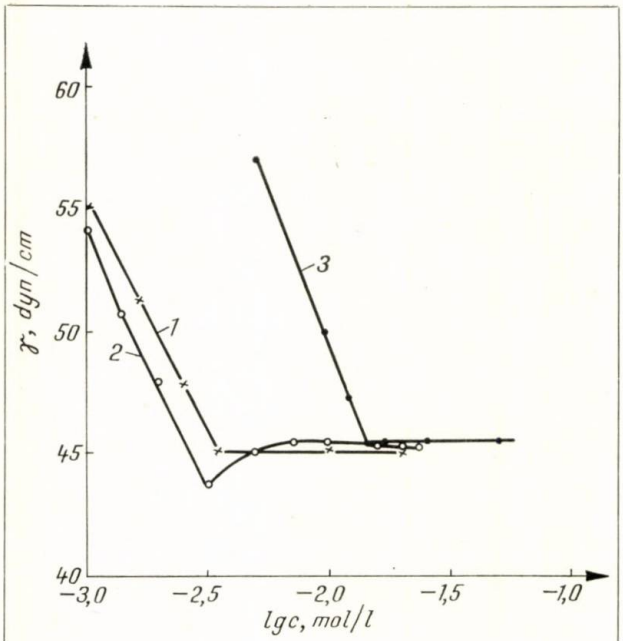


Fig. 1. Variația tensiunii superficiale cu lg C pentru $C_{12}H_{25}(OCH_2CH_2)_2NC_5H_5Cl$.

Clorurile respective sînt lichide incolore, însă $C_{12}H_{25}(OCH_2CH_2)_3Cl$ și în oarecare măsură $C_{12}H_{25}(OCH_2CH_2)_2Cl$ în timp suferă transformări, se închid la culoare. Modificarea sensibilă a culorii s-a observat după 5 luni de la preparare.

Clorurile obținute au fost transformate în săruri de piridiniu și trimetilamoniu prin încălzirea în tub închis a clorurilor corespunzătoare cu un exces de 15% piridină sau trimetilamină.

Lipsa minimului este un criteriu de puritate a substanței, după cum a fost remarcat în numeroase lucrări.

În figura 1, se dă un exemplu de influență a impurităților asupra tensiunii superficiale. Prin curba 1 se reprezintă tensiunea superficială în funcție de lg C pentru $C_{12}H_{25}(OCH_2CH_2)_2NC_5H_5Cl$, substanță pură, iar prin curba 2 aceeași substanță cu impurități, care prezintă un minim caracteristic în jurul CCM. Apariția acestui minim se datorește impurităților care sînt mai tensioactive decît compusul principal, în acest caz clorurile nereacționate. Faptul că apare acest minim la CCM se explică prin fenomenul de solubilizare. Peste CCM impuritățile tensioactive sînt legate în micele prin solubilizare, deci nu se pot adsorbi la suprafața de separație lichid-aer. Sub CCM prin dispariția fazei micelare, impuritățile libere se adsorb la interfață și determină o micșorare suplimentară a tensiunii superficiale, micșorare ce se manifestă prin apariția minimului caracteristic substanțelor impure.

O importanță deosebită are în procesul de purificare durata extracției cu eter de petrol. Proba reprezentată în curba 2 a fost extrasă numai timp de 5 ore, iar proba reprezentată prin curba 1 aproximativ 50 de ore.

Pentru comparație s-a reprezentat variația tensiunii superficiale cu lg C pentru clorura de dodecilpiridiniu (curba *3*, fig. 1).

S-a constatat că se obțin substanțe pure din punct de vedere superficial, prin combinarea extracției cu recristalizarea.

În continuare se prezintă datele analitice și punctele de topire ale clorurilor de dodecilpolioxietilenpiridiniu și dodecilpolioxietilentrimetilamoniu sintetizate.

Punctele de topire s-au determinat cu un aparat Boetius, cu ajutorul căruia determinările s-au putut

Compusul	N, %		Cl, %		p.t., °C
	calculat	găsit	calculat	găsit	
$C_{12}H_{25}NC_5H_5Cl$	4,93	4,20	12,52	12,50	65—67
$C_{12}H_{25}OCH_2CH_2NC_5H_5Cl$	4,27	3,78	10,85	10,75	62,5—63
$C_{12}H_{25}(OCH_2CH_2)_2NC_5H_5Cl$	3,76	3,56	9,55	9,60	47,5
$C_{12}H_{25}(OCH_2CH_2)_3NC_5H_5Cl$	3,37	3,05	8,56	7,80	—
$C_{12}H_{25}N(CH_3)_3Cl$	5,31	4,96	13,49	13,40	245
$C_{12}H_{25}OCH_2CH_2N(CH_3)_3Cl$	4,55	4,80	11,60	11,52	212
$C_{12}H_{25}(OCH_2CH_2)_2N(CH_3)_3Cl$	3,98	4,15	10,11	10,07	172

Deoarece aceste săruri de piridiniu și trimetilamoniu au fost sintetizate pentru studiul micelizării prin metoda tensiunii superficiale a fost necesară o purificare deosebită.

Purificarea sărurilor cuaternare s-a realizat prin recristalizarea din acetonă anhidră de patru ori, la temperatura de —15°C.

După aceste recristalizări a urmat extracția cu eter de petrol, cu p.f. 40—60°C, timp de 45—50 de ore, pentru îndepărtarea urmelor de cloruri nereacționate. După extracție s-a repetat recristalizarea din acetonă anhidră de încă cel puțin patru sau mai multe ori, pînă ce pe curba tensiune superficială —lg C nu mai apare minim în jurul concentrației critice micelare.

efectua foarte repede, pentru a evita absorbția umidității din atmosferă, care modifică substanțial punctele de topire.

Se remarcă faptul că punctele de topire scad în mod uniform prin creșterea numărului de grupe oxietilenice. Compusul cu trei grupe oxietilenice are punctul de topire sub 25°C.

De asemenea, există o diferență netă între seria piridiniu și seria trimetilamoniu în ceea ce privește punctele de topire, ultimele avînd puncte de topire mult mai ridicate.

Compusul cu trei grupe oxietilenice din seria trimetilamoniu nu a fost inclus în tabelă din cauza dificultăților întîmpinate la purificare și cristalizare.

Din cauza marii higroscopicități, toate substanțele au fost păstrate în exsicator peste clorura de calciu anhidră.

Proprietățile chimico-coloidale, adică proprietățile micelare și superficiale ale compușilor sintetizați, au fost comunicate într-o altă lucrare [17]. Prezența grupelor oxietilenice între alchil (partea hidrofobă a moleculei) și grupa ionică aduce schimbări în proprietățile micelare. Efectul principal este micșorarea concentrației critice micelare față de compusul fără grupe oxietilenice. Prezența grupelor oxietilenice poate fi privită și ca o întrerupere a lanțului continuu al atomilor de carbon de către atomii de oxigen.

Capacitatea de hidratare a grupelor eterice modifică substanțial natura suprafeței micelelor de asociație și, de asemenea, natura interacțiunilor între partea hidrofobă a micelelor, formată din catenele hidrocarbonate ale moleculelor amfifile, și mediul apos înconjurător.

Prepararea alchilmonoeterglicolilor și a clorurilor lor

S-au preparat dodecilmonoeterii etilen-, dietilen- și trietilenglicolilor.

Într-un exces de aproximativ opt moli din glicolul corespunzător pur, proaspăt distilat, acoperit cu un strat de petrol ușor, s-a adăugat în porțiuni mici 1 mol de Na. Pentru dietilenglicol și trietilenglicol a fost necesară o ușoară încălzire a amestecului de reacție la 50—60°C.

După terminarea reacției, petrolul este îndepărtat și se adaugă 1 mol clordodecan. Amestecul de reacție se încălzește la 150°C sub agitare continuă timp de 3 ore. După răcirea amestecului, se separă NaCl prin decantare. Alchilmonoeterglicolul se separă din excesul de glicol prin extracție cu eter de petrol, în mai multe porțiuni.

După evaporarea eterului de petrol, se îndepărtează glicolul eventual antrenat și clordodecanul nereacționat prin distilare la vid de 2 mm Hg. Alchilmonoeterglicolii au fost transformați în derivați cloruraţi prin metoda Vogel [15], ca și la clordodecan.

Purificarea clorurilor s-a făcut prin distilare la vid pe coloană. Randamentele au fost în jur de 80% în derivat clorurat.

Prepararea sărurilor cuaternare de piridiniu și trimetilamoniu

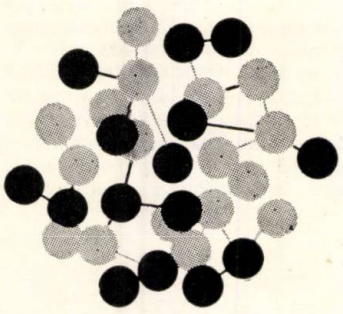
Sărurile de piridiniu s-au preparat prin încălzirea în tub de sticlă închis a clorurilor corespunzătoare cu un exces de aproximativ 15% piridină. Încălzirea s-a făcut la 130°C, în etuvă, timp de 20—24 de ore, fără solvent. Cînd oxigenul nu a fost îndepărtat înainte de închiderea tubului la flacără, au rezultat produse ușor colorate, care se purifică greu. Prin îndepărtarea oxigenului înainte de închiderea tubului cu azot, produsele obținute sînt albe, și purificarea este mult mai ușoară. Compusul $C_{12}H_{25}(OCH_2CH_2)_3NC_5H_5Cl$ se obține colorat în roșu-brun.

După terminarea reacției, se deschide tubul, și conținutul se trece în eter de petrol, cînd se separă sarea cuaternară, la început prin decantare. Operația de spălare cu eter de petrol se repetă de mai multe ori, prin decantare și filtrare sau centrifugare, pentru îndepărtarea clorurilor nereacționate. Separarea prin decantare și filtrare este mult ușurată dacă se răcește amestecul la 0°C.

Prepararea clorurilor de trimetilamoniu s-a făcut în mod asemănător, excesul de trimetilamină a fost de 30%. Reacția s-a făcut fără solvent.

Bibliografie

1. Shinoda, K., Nakagawa, T., Tamamushi, B. și Isemura, T. În: Colloidal Surfactants, New-York — London, 1963.
2. Tilenschi, S. Chimie coloidală, București, Ed. tehnică, 1964.
3. Cella, J. A., Eggenberger, D. N., Noel, D. R., Harriman, L. A. și Harwood, H. J. În: J. Amer. Chem. Soc., **74**, 1952, p. 2 061.
4. Klevens, J. În: J. Amer. Oil Chemists Soc., **30**, 1953, p. 74.
5. Nycander, B. În: Acta. Chem. Scand. **8**, 1954, p. 847.
6. Wrigley, A. N., Stirton, A. J. și Howard, E. jr. În: J. Org. Chem., **25**, 1960, p. 439.
7. Chakovskoy, N., Martin, R. H. și Van Nechel, R. În: Bull. Soc. Chim. Belg., **65**, 1956, p. 453.
8. Puthoff, M. E. și Benedict, J. H. În: Anal. Chem., **33**, 1961, p. 1 884.
9. Kelly, J. și Greenwald, H. L. În: J. Phys. Chem., **62**, 1958, p. 1 096.
10. Gingras, B. A. și Bayley, C. H. În: Canad. J. Chem., **35**, 1957, p. 599.
11. Mulley, B. A. În: J. Chem. Soc. 1958, p. 2 065.
12. Mulley, B. A. În: J. Pharm. Pharmacol., **13**, 1961, p. 205 T.
13. Corkil, J. M., Goodman, J. F. și Ottewill, R. H. În: Trans. Faraday Soc., **57**, 1961, p. 1 627.
14. Elworthy, P. H. și Macfarlane, C. P. În: J. Chem. Soc. 1962, p. 537.
15. Vogel A., J. Chem. Soc. 1943, 636.
16. Albert, F. și Greff, Gr. Analiză chimică organică, București, Ed. tehnică, p. 101.
17. Mîndru, I. În: Rev. Roumaine Chim. 15 nr. 5, 1970.



★ ★ ★ SCURTE COMUNICĂRI ★ ★ ★

Alexandra Cormoş şi Georgeta Marinescu: **Îmbunătăţirea metodelor de sinteză şi analiză a spinelilor de aluminiu**

În afară de metodele de preparare a spinelilor de aluminiu [1], a fost elaborată o metodă de sinteză combinată între metoda clasică şi metoda coprecipitării, care asigură o distribuţie mai statistică a cationilor. Această metodă s-a aplicat la obţinerea unor compuşi de tipul $MgAl_{2-x}Mn_xO_4$, unde $x = 0—1$. Metoda de sinteză constă din trei faze: *a)* coprecipitare omogenă a oxalaţilor de magneziu şi mangan şi calcinarea la 500—600°C; *b)* mojararea oxizilor micşti de magneziu şi mangan cu oxid de aluminiu; *c)* tratament termic la 1 300°C.

Astfel, pentru sinteza compusului $MgMn_{0,6}Al_{1,4}O_4$, la care raportul Mn/Mg este 0,6, se coprecipită oxalaţii de mangan şi magneziu în astfel de proporţii ca la produsul obţinut, după calcinarea la 600°C, să se menţină raportul arătat. În modul acesta s-a preparat un compus de tipul $Mg\ Nn_{0,6}\ O_{1,9}$, la care cantitatea de oxigen a fost calculată stoichiometric în funcţie de produsele obţinute prin calcinare la 600°C, şi anume: oxalatul de magneziu trece în oxid de magneziu (MgO) [2, 3], iar oxalatul de mangan trece în sesquioxid (Mn_2O_3) [3]. Prin coprecipitare cu acid oxalic se obţin oxalaţi micşti [3], deci oxalaţii constituie o excelentă materie primă atît pentru obţinerea oxizilor puri cît şi pentru formarea de oxizi micşti.

Modul de lucru

Se face calculul stoichiometric pentru cantităţile de Mg şi Mn necesare obţinerii cantităţii dorite de $Mg\ Mn_{0,6}\ O_{1,9}$. Se prepară o soluţie de acetat de mangan p.a. şi, separat, o soluţie de acetat de magneziu p.a., de concentraţie 30—40 g Mn, respectiv Mg, la 1 000 ml. Concentraţia exactă a soluţiilor astfel pregătite s-a stabilit prin analize complexometrice, şi anume: prin titrarea directă cu soluţie de complexon III 0,01 m în prezenţă de indicator negru eriocrom T, pentru determinarea Mg [4] şi prin titrarea unei soluţii de complexon 0,01 m cu o soluţie de sulfat de magneziu 0,01 m, în prezenţă de indicator negru eriocrom T, pentru determinarea Mn [5]. S-au amestecat soluţiile de acetat de mangan şi acetat de magneziu în proporţii calculate şi s-a făcut o coprecipitare omogenă, sub agitare, cu soluţia de acid oxalic:

$$(C_2H_3O_2)_2\ Mg + 2\ (C_2H_3O_2)_2\ Mn + 2\ C_2O_4H_2 = MgMn_2(C_2O_4)_3 + 6\ CH_3COOH.$$

Acidul oxalic s-a adăugat în mic exces pentru precipitarea totală. Rezultă un precipitat nisipos şi destul de greu, care decantează bine şi este uşor filtrabil.

După depunere şi răcire s-a filtrat prin hîrtie de filtru bandă albă la vid şi s-a calcinat la 500—600°C.

S-a calculat stoichiometric cantitatea de Al_2O_3 necesară pentru obţinerea compusului $Mg\ Mn_{0,6}\ Al_{1,4}\ O_4$. Amestecul de $Mg\ Mn_{0,6}\ O_{1,9}$ cu Al_2O_3 a fost bine mojarat, amestecat şi calcinat la 1 300°C. Pentru analiza chimică a produsului, s-a separat Al^{3+} de Mn^{2+} şi Mg^{2+}_g [1] şi s-a determinat Al^{3+} complexometric, dar nu după metoda uzuală de titrare indirectă cu o soluţie de $ZnSO_4$ 0,01 m folosind ca indicator difeniltiocarbazonă (ditizonă) [6], ci prin titrare indirectă cu o soluţie de $Pb(NO_3)_2$ 0,01 m, în prezenţă de xilenol-orange ca indicator [7].

Această metodă prezintă avantajul că nu necesită alcool etilic. În metoda folosită pînă acum se consumau 50 ml alcool etilic pentru fiecare analiză. Precizia metodei s-a controlat cu un etalon preparat din foiţă de aluminiu spectral pur, dizolvat în acid clorhidric, iar soluţia de clorură de aluminiu obţinută se menţine la *p*H acid, pentru a nu hidroliza.

Reactivi :

— Soluţie de complexon III 0,01 m (3,7225 g complexon III dizolvat în apă bidistilată, în balon cotat de 1 000 ml).

— Xilenol-orange, amestec 1% cu azotat de potasiu.

— Soluţie $Pb(NO_3)_2$ 0,01 m [3,31225 g $Pb(NO_3)_2$ dizolvat în apă bidistilată, în balon cotat de 1 000 ml].

În cazul cînd $Pb(NO_3)_2$ nu este suficient de pur, se purifică după următorul procedeu [8]: se dizolvă 140 g $Pb(NO_3)_2$ în 120 ml apă bidistilată caldă, acidulată cu 3 ml acid azotic concentrat. Apoi se adaugă, în picătură, 1—2 ml acid azotic concentrat şi se încălzeşte pînă ce primele cristale de azotat de plumb încep să se formeze. Se filtrează rapid prin hîrtie de filtru bandă albastră şi după răcire se filtrează cristalele formate care se spală apoi de trei ori cu cîte 10 ml soluţie de acid azotic 1%, de trei ori cu cîte 10 ml dintr-un amestec de alcool etilic cu acid azotic concentrat (50 + 1) şi, la sfîrşit, cu eter etilic. Cristalele se usucă o oră la 105°C şi apoi o oră şi jumătate la 180°C.

Factorul soluţiei de complexon III se determină astfel: 10 ml soluţie $Pb(NO_3)_2$ se diluează cu aproximativ 100 ml apă bidistilată, se aduce la *p*H = 3 cu cîteva picături de HNO_3, se adaugă xilenol-orange şi hexametilentetraamină solidă (*p*H = 5—6). Se titrează cu lsoluţie de complexon III 0,01 m de a roşu la galben curat. Se controlează dacă punctul final este corect, adăugînd o mică cantitate de hexametilentetraamină. Dacă soluţia se înroşeşte, se titrează în continuare pînă la galben.

Calcul :

$$F = \frac{a}{b}$$

unde:

a reprezintă ml soluţie $Pb(NO_3)_2$ 0,01 m;
b — ml soluţie complexon III 0,01 m folosiţi la titrare.

Descrierea metodei

La soluţia acidulată (*p*H = 2,5) de clorură de aluminiu, care conţine o cantitate de Al^{3+} de aproximativ, 5 mg se adaugă un exces de soluţie de complexon III 0,01 m (20 ml). Deoarece Al^{3+} se complexează greu şi numai la cald, se fierbe soluţia 2—3 min şi se ţine 10 min pe baia de apă. După răcire se neutralizează cu soluţie diluată de NaOH, se acidulează apoi cu cîteva picături de HNO_3 (*p*H = = 2,5), se adaugă xilenol-orange ca indicator şi hexametilentetraamină (*p*H = = 5—6). Se retitrează excesul de complexon III cu o soluţie de $Pb(NO_3)_2$ 0,01 m de la galben la roşu-violet.

Calcul :

$$\%\ Al = \frac{0{,}0002697\ (V - V_1)\ 100}{G}$$

unde:

V reprezintă ml soluţie complexon III 0,01 m;
V_1 — ml soluţie Pb $(NO_3)_2$ 0,01 m;
G — g substanţă luată în analiză.

Rezultatele obţinute sînt indicate în tabela 1.

Tabela 1

Al^{3+} în proba-etalon, mg	Al^{3+} găsit, mg	Eroare, mg
5,10	5,05	—0,05
6,40	6,37	—0,03
3,85	3,90	+0,05

1. Cormoş, A. şi Vărzaru, E. În: Rev. Chim. nr. 2, febr. 1969, 20, p. 105.
2. Pascal, P. „Nouveau traité de chimie minérale„ Masson et Cie, Editeurs, IV, Paris, 1958, p. 237.
3. Robin, J. Buletin de la Société chimique de France, 1933 p. 223—1078,
4. Schwarzenbach, G. Die Komplexometrische Titration, Ed. 2, Editura F. Enke, Stuttgard, 1956, p. 58—60.
5. Ibid. p. 72.
6. Schwarzenbach, G. Die Komplexometrisch Titration, Ed. 2, Editura F. Enke, Stuttgart, 1956, p. 85.
7. Honda, Körbl. În: Chem. Listy, 51, 1957, p. 2 259, prin Handbook of Analytical chemistry Ed. 1, Editura Mc Graw — Hill Book Company, p. 3—168.
8. Vřeštál, J. şi Havíř, J. În: Chem. Listy, 51, 1957, p. 2 023.

◇ ◇ ◇

Nora Rădulescu

INFLUENȚA SOLVENȚILOR ÎN SPECTRELE DE ABSORBȚIE ELECTRONICĂ ALE SUBSTANȚELOR ORGANICE

Este cunoscut faptul că spectrele de absorbție electronică ale diferitelor substanțe organice sînt influențate de solventul în care se efectuează determinarea. Două mărimi caracteristice ale spectrelor de absorbție, lungimea de undă corespunzătoare maximului de adsorbție și intensitatea absorbției, variază mult la dizolvarea unei substanțe într-un solvent oarecare. Pentru aceleași mărimi, se observă variații cînd un solvent este înlocuit cu altul. Modificările observate se datoresc interacțiunilor stabilite între solvent și solvat, de cele mai multe ori interacțiuni pur fizice. Există o mare varietate de interacțiuni posibile care depind de natura solventului și a solvatului; ele se concretizează în fenomenul solvatării solvatului de către solvent. De aceea, studiul modificărilor spectrelor pentru o substanță oarecare la dizolvare în diverși solvenți este una din puținele metode de studiu al solvatării, de apreciere a capacității de solvatare a unui solvent pentru o substanță oarecare, a energiei de solvatare [1].

În acest sens, sînt deosebit de interesante corelările între deplasările maximelor de absorbție (deplasări de frecvență) în diverși solvenți și unele proprietăți fizice ale solvenților respectivi. Asemenea proprietăți fizice care să se poată corela bine cu deplasările maximelor de absorbție sînt greu de găsit, deoarece ele ar trebui să reflecte capacitatea solventului de a interacționa cu substanța dizolvată, iar în această interacțiune sînt implicați amîndoi deopotrivă. Cu toate acestea, în cazuri particulare, pe anumite tipuri de substanțe s-au stabilit asemenea relații între deplasările de frecvență și proprietățile fizice ale solvenților (indice de refracție [2], constantă dielectrică [2, 3], tensiune superficială [4], parametrul Y din ecuația Swain — Winstein — Grunwald [5], potențialul de semiundă în cazul aldehidelor [6]).

Lungimea de undă (sau frecvența) corespunzătoare maximului de absorbție pentru o substanță oarecare este determinată de energia necesară trecerii de la starea fundamentală la cea excitată. Solvatarea va modifica energia necesară trecerii de la o stare la alta, determinînd deplasarea maximului de absorbție la lungimi de undă mai mari (deplasare roșie) sau la lungimi de undă mai mici (deplasare albastră) dependent de interacțiunile solvent-solvat în starea fundamentală și în cea excitată. Aceste stări au distribuții electronice și geometrii diferite. De aceea, este greu de prevăzut, sensul și mărimea deplasării de frecvență.

Studiul influenței solventului în spectrele de absorbție electronică este bazat pe studierea acestor interacțiuni multiple, variate și simultane, foarte dificil de diferențiat. Cel mai mult studiate, din acest punct de vedere, sînt tranzițiile $n \rightarrow \pi^*$ și $\pi \rightarrow \pi^*$ deoarece energiile necesare tranziției corespund unor absorbții în regiuni de frecvență și lungime de undă ușor de observat și măsurat.

I. Influența solvenților asupra spectrelor electronice implicînd tranziții $\pi \rightarrow \pi^*$

Tranzițiile $\pi \rightarrow \pi^*$ implică trecerea unui electron aparținînd unui orbital π al moleculei într-un orbital de antilegătură π^*. Asemenea tranziții necesită o energie de absorbție corespunzătoare frecvențelor caracteristice domeniului ultraviolet sau vizibil și se produc la numeroși compuși care conțin electroni plasați în orbitali π, ca derivați de hidrocarburi aromatice, cetone, aldehide, azoderivați etc.

Influența solvenților asupra tranzițiilor de tip $\pi \rightarrow \pi^*$ va fi dependentă de gradul de interacțiune solvent-solvat. Cele mai slabe forțe de interacțiune sînt forțele de polarizare (dispersie London); ele se manifestă chiar atunci cînd atît solventul, cît și solvatul sînt nepolari.

Bayliss [2, 7] tratează aceste interacțiuni în detaliu și, utilizînd calcule mecanic-cuantice, obține următoarea relație pentru deplasarea maximului de absorbție la dizolvarea unei substanțe într-un solvent, comparativ cu poziția maximului de absorbție în fază de vapori (deplasare de frecvență $\Delta\nu$):

$$\Delta\nu = (e^2\ q^2/a\ h\ c)\ (\varepsilon - 1)/(2\varepsilon + 1)$$

în care:

e este sarcina electronului;
q — momentul de tranziție;
a — raza cavității de solvent în care este localizată molecula;
h — constanta lui Plank;
c — viteza luminii;
ε — constanta dielectrică a mediului.

O relație similară a fost obținută pe baza teoriei electromagnetice [2, 7, 8]:

$$\Delta\nu = 10{,}71 \cdot 10^9 (f/\nu\ a^3) \cdot (n^2 - 1/2\ n^2 + 1)$$

în care:

f reprezintă constanta de forță a oscilatorului;
ν — frecvența;
n — indicele de refracție.

Pentru spectrele atomilor de mercur, Phibbs propune o variație liniară a lui $\Delta\nu$ cu $n^2 - 1/n^2$ [8].

Relațiile menționate aplicabile mai ales pentru tranzițiile permise ale moleculelor nepolare în solvenți nepolari, prevăd o deplasare roșie la creșterea polarității solventului. Ecuațiile au fost testate pe cîțiva compuși aromatici: fenantren, antracen, naftacen și derivați în solvenți hidrocarburi aromatice și alifatice, conchizîndu-se că ele duc la rezultate corespunzătoare deplasărilor de frecvență observate practic [9].

Calculele mecanio-cuantice efectuate de Coulson și colaboratorii [3] pe atomul de hidrogen și genera-

lizate apoi la sisteme de mai mulți electroni găsesc că există o proporționalitate între deplasarea de frecvență, datorită forțelor de dispersie, și factorul $\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon}$ (ε este constanta dielectrică). Autorii consideră că această proporționalitate este valabilă pentru tranzițiile în care dimensiunile moleculelor organice nu variază mult.

Considerînd forțele de dispersie aditive, fiind forțe a două corpuri (solvent-solvat) și utilizînd teoria perturbației, mai multe lucrări [10, 11] conchid că deplasarea de frecvență $\Delta\nu$ este proporțională cu polarizabilitatea solventului și invers proporțională cu puterea a șasea a distanței moleculei dizolvate de cei mai apropiați vecini.

Rezultate similare obține N. S. Bahșiev [12, 13], bazîndu-se pe conceptul lui Onsager asupra structurii soluțiilor.

Considerînd numai interacțiunile van der Waals, o lucrare recentă [14] stabilește noi corelații ale deplasării de frecvență cu polarizabilitatea solventului sau cu indicele de refracție. Corelațiile exprimate prin formule complexe, aplicabile numai în cazul moleculelor sferice, în absența orientării dipol-dipol sau a legăturilor de hidrogen între solvent și solvat, au dat o bună concordanță cu rezultatele practice obținute la deplasarea benzilor de absorbție corespunzătoare unor tranziții $\pi \rightarrow \pi^*$ la acetofenonă și nitrobenzen.

Deși funcțiile de corelare a deplasării $\Delta\nu$ cu diverse proprietăți ale solvenților, găsite de diferiți autori sînt foarte variate, toate lucrările ajung la rezultatul că atunci cînd sînt prezente numai forțe de dispersie între molecule nepolare se poate prevedea o deplasare către roșu a maximului de absorbție, pe măsură ce crește constanta dielectrică, indicele de refracție sau polarizația de deformație.

Deplasări de frecvență similare au fost observate cînd spectrul unei substanțe nepolare se urmărește într-un gaz nepolar la presiune ridicată. Aceleași interacțiuni van der Waals duc și în acest caz la deplasări roșii [15].

Atunci cînd solventul, solvatul sau amîndouă sînt polare, alte interacțiuni se suprapun peste cele van der Waals existente, ecranîndu-se reciproc.

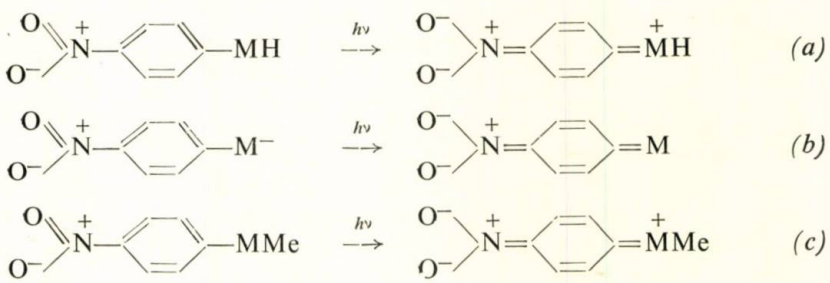
Examinînd spectrele de absorbție electronică ale unor azocompuși, ale aldehidelor, cetonelor și tiocetonelor în diverși solvenți, B u r a w o y [16] observă prezența unei benzi de mare intensitate și mică lungime de undă (bandă *k*) care se deplasează la lungimi de undă mai mari la creșterea polarității solventului de la hexan la etanol. Aceste benzi corespund unor tranziții $\pi \rightarrow \pi^*$. Tranzițiile electronice la acești compuși sînt însoțite de modificări importante de polaritate. Pentru cetone și aldehide, starea fundamentală este mai puțin polară decît starea excitată, în care contribuția structurilor cu sarcini despărțite este mai mare. De aceea, starea excitată va fi solvatată mai puternic decît starea fundamentală.

Deși principiul Franck-Condon postulează că tranzițiile electronice sînt foarte rapide și atomii din molecula respectivă, ca și moleculele de solvent înconjurătoare, nu au timp să-și modifice pozițiile relative și vitezele lor momentane [17], totuși în sistemul electronic al solvenților pot avea loc rearanjări, care să determine solvatarea diferită a stării fundamentale și excitate [18] prin polarizare mutuală. Stabilizarea stării excitate prin solvatare va determina scăderea energiei necesare tranziției electronice și, deci, deplasarea maximului de absorbție la lungimi de undă mai mari (deplasare roșie) [19].

Este previzibilă o deplasare albastră numai în cazul în care starea fundamentală este mai polară decît cea excitată pe baza acelorași considerente care au fost arătate.

Studii similare au fost efectuate de A. J. P a r k e r [18, 20] pentru *p*-nitrofenoxid de sodiu, *p*-nitrofenileter, *p*-nitrofenol și analogii lor sulfurați și seleniați în diverși solvenți protici, aprotici dipolari și amestecul lor.

Autorii consideră că tranzițiile de transfer de sarcină $\pi \rightarrow \pi^*$ studiate corespund unor modificări electronice care pot fi reprezentate cu ajutorul formulelor:



(a) (b) (c)

M fiind O, F sau Se.

Se explică deplasările spectrale observate prin solvatarea diferită a stărilor fundamentală și excitată. Solvatarea se face prin legături de hidrogen, mai degrabă generale decît specifice [18, 21]. În cazul *p*-nitrofenolului și al analogilor săi, pentru un solvent oarecare acceptor în legături de hidrogen, starea excitată este un mai bun donor în legătura de hidrogen decît starea fundamentală (în stare excitată hidrogenul este mai pozitivat). Legăturile de hidrogen între solvent și solvat, fiind mai puternice în starea excitată, determină scăderea energiei necesare tranziției electronice și, deci, o deplasare roșie pe măsură ce solventul devine un mai bun acceptor în legături de hidrogen.

Rezultatele experimentale confirmă această interpretare. În tabela 1 sînt prezentate deplasările de frecvență $\Delta\nu$ (cm^{-1}) ale *p*-nitrofenolului comparativ cu ale *p*-nitroanisolului.

Deplasarea de frecvență este raportată la *p*-nitroanisol, deoarece autorii consideră acest compus un slab participant în legăturile de hidrogen atît ca donor, cît și ca acceptor [18]. Alte interacțiuni solvent-solvat datorită părții *p*-nitrofenil a moleculei sînt considerate identice în moleculele de *p*-nitrofenol și *p*-nitroanisol, de aceea deplasările de frecvență se pot considera rezultatul exclusiv al solvatării prin legături de hidrogen. Ele corespund cu creșterea caracterului acceptor în legătura de hidrogen a solventului:

ciclohexan $<$ CCl_4 $<$ MeCN $<$ H_2O $<$
$<$ eter $<$ MeOH $<$ $AcNMe_2$ $<$ EtOH.

Tabela 1

Solvent	CCl_4	MeCN	H_2O	Et_2O	MeOH	EtOH
ν_{max} ArOH	33,9	32,5	31,5	33,4	32,1	31,8
ν_{max} ArOMe	33,4	32,5	31,6	33,6	32,7	32,8
$\Delta\nu_{max}$ (ArOMe—ArOH) + 100	500	1 000	1 100	1 200	1 600	2 000

Ionii de clor sînt puternic acceptori în legătura de hidrogen, de aceea adaosul lor în soluţii de *p*-nitrofenol în acetonitril sau dimetilacetamidă determină o deplasare roşie [18]. Adaosul ionilor de iod mai slabi acceptori în legături de hidrogen produce o deplasare roşie mai neînsemnată.

În cazul tranziţiei $\pi \rightarrow \pi^*$ la *p*-nitrofenoxid (ecuaţia *b*), starea fundamentală este un acceptor mai puternic în legături de hidrogen decît starea excitată, deoarece interacţiunea electrostatică între un atom M încărcat negativ şi hidrogen este mai mare decît cea existentă între acelaşi atom M neîncărcat şi hidrogen.

Orientarea solventului în jurul moleculei este aceeaşi în starea excitată sau fundamentală. Stabilizarea suplimentară a stării fundamentale prin formarea legăturilor de hidrogen determină creşterea energiei necesare tranziţiei electronice şi, deci, deplasarea maximului de absorbţie corespunzător la lungimi de undă mai mici (deplasare albastră). Şi în acest caz, efectul exclusiv al stabilizării stării fundamentale prin formare de legături de hidrogen a fost relevat prin compararea spectrului *p*-nitrofenoxidului cu cel al *p*-nitroanisolului. Faţă de acesta, este observabilă o deplasare albastră la trecerea de la un solvent aprotic dipolar la unul protic.

În tabela 2 se prezintă deplasările de frecvenţă a ν_{max} pentru anionul ArM^- comparativ cu ArMMe.

Se constată că creşterea deplasării albastre într-o serie de solvenţi corespunde cu aceea a creşterii caracterului donor în legături de hidrogen ale solventului [18], adică:

$$H_2O > HCONH_2 > HCONHMe > HCONMe_2 > AcNMe_2.$$

Este interesantă observaţia că aceeaşi ordine se constată în tendinţa solvenţilor menţionaţi de a reduce reactivitatea anionilor în reacţiile SN_2 [21]. Se ştie că nucleofilicitatea anionilor este determinată şi de solvatare; într-un solvent mai donor în legături de hidrogen, anionul mai solvatat va fi mai puţin reactiv [22]. Natura atomului M influenţează mărimea deplasării albastre în diverşi solvenţi. În starea fundamentală, ionii *p*-nitrofenoxid, *p*-nitrosulfoxid sau *p*-nitroselenoxid sînt solvataţi comparabil, deoarece în anionii respectivi ArO^-, ArS^- şi $ArSe^-$ densitatea de sarcină este comparabilă. În stările excitate $Ar^- = O$ este un acceptor mai bun în legătura de hidrogen decît $Ar^- = S$ sau $Ar^- = Se$, deci solvatarea stărilor excitate va creşte în seria $Ar^- = O > Ar^- = S > Ar^- = Se$ [23, 24, 25]. De aceea, energiile necesare tranziţiei de la starea fundamentală la cea excitată vor creşte în ordinea: $ArO^- < ArS^- < ArSe^-$ şi corespunzător deplasarea albastră va fi mai pregnantă pentru derivaţii seleniaţi şi sulfuraţi decît pentru *p*-nitrofenoxid. Tabela 3 ilustrează această observaţie.

Modificările observate în spectrul *p*-nitrofenoxizilor, *p*-nitrosulfoxizilor sau *p*-nitroselenoxizilor în diverşi solvenţi dovedesc că interacţiunea lor cu solventul, prin legături de hidrogen, este mai degrabă generală decît specifică. Dacă interacţiunea ar fi specifică, ar trebui ca spectrul ArM^- în amestec de solvenţi polari şi aprotici dipolari să prezinte două maxime de absorbţie, unul caracteristic speciilor nesolvatate ArM^-, altul celor solvatate $ArM^-\ldots HOR$. Intensitatea benzilor de absorbţie corespunzătoare ar urma să varieze pe măsură ce se modifică proporţiile de solvent aprotic dipolar, respectiv solvent protic [26]. Cum în spectrul ArM^- în solvenţi apă-dimetilacetamidă nu s-a observat decît o singură bandă care se deplasează la lungimi de undă mai mici, la creşterea proporţiei de apă în amestec (fig. 1), s-a conchis că interacţiunea anionului cu solvenţi protici prin legături de hidrogen este mai degrabă generală decît specifică.

Tabela 2

Solvent	$AcNMe_2$	$HCONMe_2$	HCONHMe	$HCONH_2$	H_2O
$\Delta\nu_{max}$ (ArOMe — ArO^-)	8 800	8 600	7 800	7 200	6 800
$\Delta\nu_{max}$ (ArSMe — ArS^-)	8 800	8 900	6 400	5 900	4 500
$\Delta\nu_{max}$ (ArSeMe — $ArSe^-$)	9 500	9 000	5 900	—	4 000

Tabela 3

Solvent	$AcNMe_2$	$HCONMe_2$	HCONHMe	$HCONH_2$	H_2O
Deplasare albastră ArO^-	0	200	1 000	1 600	2 000
Deplasare albastră ArS^-	0	—100	2 400	2 900	4 300
Deplasare albastră $ArSe^-$	0	500	3 600	—	5 500

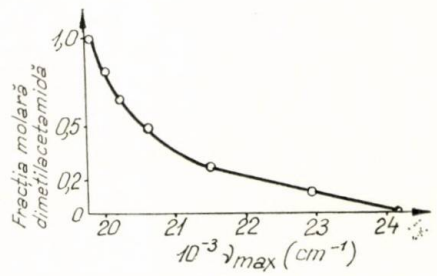


Fig. 1. Efectul adăugării apei asupra spectrului ionului *p*-nitrotiofenoxid în amestec solvenți-dimetilacetamidă-apă.

Această interacțiune generală este considerată de A. J. Parker și colaboratorii [18] ca fiind nedirijată și implicînd un număr mare de molecule de solvent protic la diverse distanțe de anionul acceptor în legătura de hidrogen.

Aceiași autori semnalează interacțiuni specifice prin legături de hidrogen între *p*-nitrofenol și dimetilacetamidă în ciclohexan, bazîndu-se tot pe observarea spectrelor în amestecuri de solvenți [18].

O lucrare recentă [27] întreprinde o cercetare amănunțită privitoare la efectele solventului asupra tranzițiilor $\pi \rightarrow \pi^*$ la antrachinonele substituite. Interpretarea deplasărilor de frecvență observată este făcută pe baza formării de legături de hidrogen între substituenții nucleului antrachinonei: $-NH_2$, $-NHCH_3$ $-N(CH_3)_2$, $-NHC_6H_5$, $-NHCOCH_3$, $-OH$, $-OCH_3$, donori în legătura de hidrogen și solvenții respectivi acceptori în legătura de hidrogen. Se constată că are loc o deplasare către roșu pe măsura creșterii capacității de solvatare a solventului pentru compușii 2-antrachinonici substituiți studiați (tabela 4).

În tabela 4 se prezintă diferențele de frecvență de absorbție ($\Delta\nu$) pentru tranziția $\pi \rightarrow \pi^*$ la antrachinonele 1 și 2 substituie în diverși solvenți și în CCl_4 alături de indicele de refracție și constanta dielectrică a solvenților respectivi.

Pentru antrachinonele 1-substituite, deplasările observate sub influența solventului sînt mai mici, deoarece se pot forma legături de hidrogen intramoleculare între oxigenul carbonilic al chinonei și hidrogenul substituenților din poziția 1.

La acești compuși, în absența legăturilor intermoleculare, autorii constată că deplasarea de frecvență se poate corela bine cu constanta dielectrică a solventului și indicele de refracție utilizînd o ecuație de tip Mc Rae:

$$\nu_s - \nu_g = (AL_0 + B)\frac{n_D^2 - 1}{2n_D^2 + 1} + C\left(\frac{D-1}{D+2} - \frac{n_D^2 - 1}{n_D^2 + 2}\right)$$

în care:

$AL_0 + B$, C sînt constante;

ν_s, ν_g — frecvențele de absorbție corespunzătoare în fază gazoasă și în solventul respectiv;

n_D, D — indicele de refracție respectiv constanta dielectrică a solventului.

Studiind influența solvenților asupra tranziției de transfer de sarcină la unii derivați de ftalimidă și eosină, V. V. Zelinski [28, 29] stabilește o scară «universală» pentru acțiunea solventului, valabilă pentru mai mulți compuși organici, între care acizi *o*-metoxibenzoici, derivați de maleinimidă, de acridină etc.

Scara se bazează pe observarea deplasării maximului de absorbție a 4-acetilamino-N, metilftalimidei spre lungimi de undă mai mari în următoarea serie de solvenți: hexan, toluen, eter etilic, dioxan, trietilamină, acetonă, piridină, anhidridă acetică, formiat de metil, ciclohexanol, alcool butilic, alcool etilic, alcool metilic, formamidă, fenol, acid acetic, apă.

Rezultatele arată că poziția unui solvent în seria de solvenți privind influența asupra poziției maximului de absorbție al solvatului depinde de microstructura solventului, și în primul rînd de sarcina electrică a atomului din molecula de solvent care poate veni mai aproape de atomi de sarcină opusă din molecula de solvat. De o deosebită importanță este mobilitatea norului electronic. Toate lucrările discutate reliefează faptul că modificările observate în spectre sub influența solventului sînt determinate de capacitatea solventului de a interacționa cu molecula al cărei spectru este studiat.

Tabela 4

Nr. crt.	Solvent	n_D	D	Antrachinone 1-substituite				Antrachinone 2-substituite			
				$-NH_2$	$-NHCH_3$	$-N(CH_3)_2$	$-OH$	$-NH_2$	$-NHCH_3$	$-N(CH_3)_2$	$-OH$
1	Ciclohexan	1,426	2,02	0	—80	—120	0	—	440	—150	—
2	Sulfură de carbon	1,628	2,64	380	320	320	360	540	630	620	—
3	Benzen	1,501	2,28	520	480	400	240	600	880	850	770
4	Eter etilic	1,353	4,34	700	200	120	—60	1 600	880	290	1 070
5	Dimetilformamidă	1,427	36,7	1 390	750	660	130	2 810	1 930	1 290	1 930
6	Alcool metilic	1,329	32,6	1 050	520	400	—180	2 370	1 810	1 200	1 510
7	Alcool izopropilic	1,375	18,9	1 350	590	550	0	2 860	2 150	1 160	1 930
8	Alcool butilic	1,385	10,9	1 600	630	630	130	3 280	2 370	1 120	2 200

Pentru a corela deplasările observate în spectre sub influenţa solvenţilor cu anumite proprietăţi uzuale ale solvenţilor trebuie căutate acele proprietăţi care să ilustreze capacitatea solventului de a interacţiona cu molecula respectivă. Cel mai frecvent aşa cum s-a arătat (mai ales pentru interacţiuni van der Waals) s-a făcut corelarea deplasărilor de frecvenţă cu constanta dielectrică şi prin ea cu indicele de refracţie [2, 3, 7, 8, 9, 14, 27]. Uneori, însă, aceste caracteristici nu coincid cu modificările spectrale observate. Aceasta deoarece constanta dielectrică este o măsură macroscopică a răspunsului solventului la acţiunea unui cîmp, iar deplasarea de frecvenţă este rezultatul unei interacţiuni microscopice solvent-solvat.

E. M. Kosower [5, 30], studiind poziţia benzii de transfer de sarcină a iodurii de 1-alchilpiridil în diverşi solvenţi, propune o nouă mărime empirică pentru măsurarea polarităţii solventului, valoarea z, dedusă din spectre (z, exprimat în kcal/mol, reprezintă energia necesară tranziţiei electronice de transfer de sarcină la iodura de 1-alchilpiridil şi este corelat cu poziţia maximului de absorbţie prin relaţia clasică $z = h\nu$).

Polaritatea solventului, exprimată prin z, este o măsură a capacităţii de interacţiune a solventului cu molecula dizolvată, la nivel microscopic; ea se poate corela bine cu parametrul Y din ecuaţia lui Winstein, propus pentru exprimarea puterii de ionizare a solventului, ca o măsură cinetică [31].

Figura 2 este reprezentarea mărimii z în funcţie de Y în metanol-apă (M), etanol-apă (E), acetonă-apă (A). Puterea de ionizare a solventului Y şi mărimea z au fost variate prin modificarea proporţiilor apă-solvent.

Reprezentarea diagramelor $Y = f(z)$ a arătat că deplasarea maximului de absorbţie la lungimi de undă mai mari este cu atît mai mare, cu cît puterea de ionizare a solventului este mai mică. z poate servi ca o măsură a puterii de ionizare, fiind variabil cu temperatura şi concentraţia electroliţilor prezenţi.

Autorii constată o corelare aproximativ liniară a valorii z cu energiile de tranziţie electronică E_T ale unor derivaţi de piridină în diferiţi solvenţi.

În figura 3 se prezintă dependenţa E_T în funcţie de z pentru piridin-N-oxid în diverşi solvenţi.

Corelaţia liniară posibilă a dovedit că substanţele diferite nu afectează interacţiunea solvent-solvat decît prin modificarea proprietăţilor electrono-acceptoare ale nucleului piridinic.

Aceeaşi corelaţie s-a încercat pentru alte tipuri de substanţe, ca: oxid de mesitil şi fenol albastru. Rezultatele au arătat că, pe măsura creşterii în mărime a moleculelor substanţei studiate, apar tot mai mari abateri de la proporţionalitatea lui z cu E_T. Interacţiunile specifice solvent-solvat, fenomenele de autoasociere determină abateri pentru care sînt necesare studii adiţionale.

S. Brownstein [32] încearcă o interesantă corelare a efectelor solventului asupra deplasărilor spectrale şi asupra unor variate reacţii chimice, pe baza cărora să se poată anticipa efectul modificării solventului în diferite situaţii.

Pornind de la ideea că efectul esenţial al solventului este modificarea energiei libere a produsului de

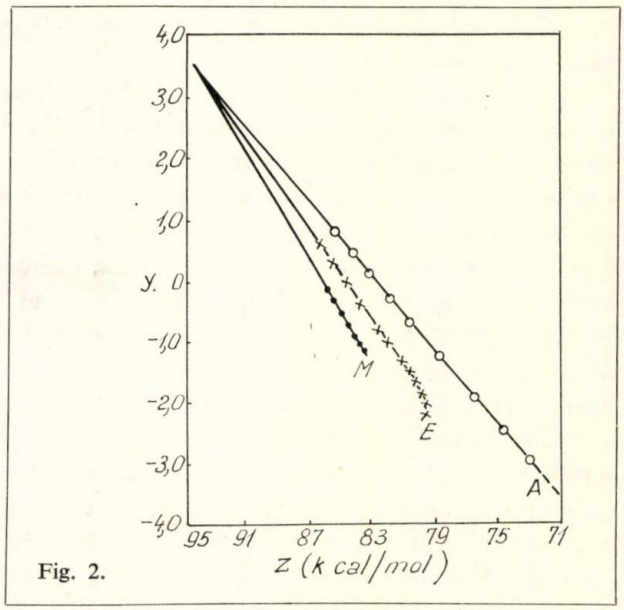


Fig. 2.

reacţie, a complexului activat sau a stării excitate, comparativ cu produsele iniţiale sau starea fundamentală, el propune următoarea ecuaţie pentru corelarea modificărilor determinate de solvent cu proprietăţile sistemului studiat:

$$\log (K_{solv}/K_{EtOH}) = S \cdot R$$

în care:

K poate fi constantă de viteză, constantă de echilibru sau o funcţie a deplasării spectrale;

S — constantă legată de polaritatea solventului;

R — o măsură a sensibilităţii sistemului la modificările de polaritate ale solventului.

Ecuaţia este o ecuaţie liniară de energie liberă, analogă ecuaţiei lui Hammett. Etanolul absolut este ales ca solvent-standard. Ecuaţia este aplicabilă diverselor reacţii chimice şi deplasărilor de frecvenţă produse de solvenţi în spectrele care implică tranziţii

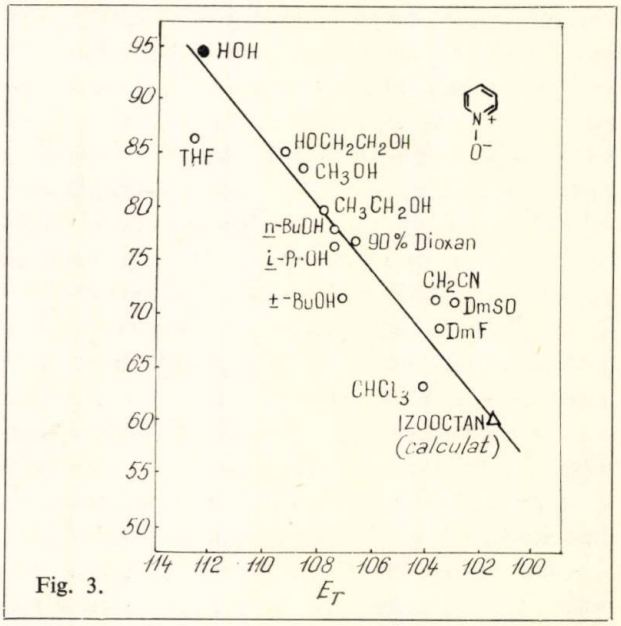


Fig. 3.

$\pi \rightarrow \pi^*$ la nitrobenzen și $n \rightarrow \pi^*$ la nitrometan, acetonă și crotonaldehidă.

Sînt deosebit de interesante corelările făcute între constanta S propusă de Brownstein și valorile Y din ecuația Winstein. Studiind tranzițiile de transfer de sarcină $\pi \rightarrow \pi^*$ pentru o serie de compuși, ca: piridin-N-oxidul, naftalină, fenantren, azulenă, antracen, fenol, merocianină, acetofenonă, benzofenonă, mesitiloxid în 28 de solvenți diferiți, M. Bisswass [4] stabilește că, în multe cazuri, există o proporționalitate între tensiunea superficială a solventului utilizat și deplasarea de frecvență observată.

O interesantă corelare a deplasării de frecvență a fost făcută nu cu proprietățile solventului, ci cu ale compușilor studiați. A. W. Finkelstein și colaboratorii (6), măsurînd potențialele de semiundă ale aldehidelor de tipul $RC_6H_4 - CHO$, în care R = Br, OH, —OMe, HNMe în alcool apos și urmărind deplasarea de frecvență a benzii k la modificarea solventului heptan cu etanol, stabilesc următoarea relație liniară:

$$E^{1/2} = 1{,}35 - 0{,}17.\ 10^{-3} \cdot \Delta\nu$$

în care:

$E^{1/2}$ este potențialul de semiundă în e.v. al aldehidelor respective;

$\Delta\nu = \nu_{max\,(EtOH)} - \nu_{max\,(heptan)}$ pentru aldehida respectivă.

II. Influența solvenților asupra spectrelor electronice implicînd tranziții $n \rightarrow \pi^*$

Tranzițiile electronice $n \rightarrow \pi^*$ implicînd trecerea unui electron neparticipant n într-un orbital de antilegătură π^* necesită energii de tranziție corespunzătoare absorbției în ultraviolet sau vizibil.

Ca și în cazul tranzițiilor $\pi \rightarrow \pi^*$, influența solvenților asupra spectrelor implicînd tranziții $n \rightarrow \pi^*$ este determinată de interacțiunile stabilite între solvent și molecula solvatată. Deoarece moleculele care posedă electroni neparticipanți capabili de tranziții $n \rightarrow \pi^*$ sînt în general polare, sînt rare cazurile în care moleculele de solvent și solvat interacționează între ele numai prin forțe de dispersie London. Molecula solvatată, de obicei polară, interacționează cu un solvent nepolar prin forțe dipol-dipol induse. Modificările de polaritate suferite de molecula solvatată determină și în acest caz sensul deplasării de frecvență observată. Dacă momentul de dipol al moleculei crește la excitație, este posibil ca interacțiunile solvent-solvat în starea excitată să devină mai puternice și să se prevadă o deplasare roșie; dacă momentul de dipol scade, se poate prevedea o deplasare albastră, [19].

Cînd ambele molecule, solvent și solvat, sînt polare, ele interacționează între ele prin forțe dipol-dipol, solventul este orientat în jurul moleculei de solvat, luînd naștere eforturi de orientare.

Bayliss și Mc Rae [7] consideră că, din cauza efectului Franck-Condon, tranziția electronică de la o stare fundamentală solvatată la cea mai stabilă conformație a stării excitate solvatată are loc trecînd printr-o stare excitată (denumită stare Franck-Condon sau stare F—C) geometric identică cu starea fundamentală și energetic de mai mare energie decît starea excitată solvatată. Cînd excitația este însoțită de scăderea momentului de dipol (în caz extrem, la zero), solvatul este într-o cușcă de solvent orientat și efortul de orientare real produce o energie de solvatare pentru starea Franck-Condon care este negativă și, deci, are loc o deplasare albastră. Considerații similare prevăd o deplasare roșie la creșterea momentului de dipol în timpul excitației.

Un caz extrem al interacțiunilor dipol-dipol sînt legăturile de hidrogen. Pentru o serie de compuși carbonilici, Burawoy [16] a constatat o deplasare către albastru a benzilor R la modificarea solventului de la hexan la etanol.

În prezența solvenților hidroxilici, electronii neparticipanți ai oxigenului carbonilic donează electroni hidrogenului solventului, dînd naștere unei legături de hidrogen. Formarea acestei legături stabilizează starea fundamentală cu o valoare egală cu energia unei legături de hidrogen [33, 34]. Starea excitată avînd unul din electroni neparticipanți n deplasați într-un orbital de antilegătură π^* nu mai poate menține legătura de hidrogen. Este clar că excitația necesită, în cazul solvenților capabili de a forma legături de hidrogen, o energie suplimentară necesară ruperii acestor legături. Așa se explică deplasarea albastră observată în cazul înlocuirii solvenților nepolari cu solvenți polari capabili să formeze legături de hidrogen. În tabela 5 se ilustrează efectul solvenților asupra tranzițiilor $n \rightarrow \pi^*$, la acetonă.

Tabela 5

Solvent m.m	Apă	MeOH	EtOH	$CHCl_3$	Hexan
λ_{max}	264,5	270	272	277	279

Se observă absorbții la lungimi de undă tot mai mici pe măsură ce crește capacitatea solventului de a forma legături de hidrogen:

$$\text{apă} > \text{MeOH} > \text{EtOH} > CHCl_3 > \text{hexan}.$$

Deplasarea albastră observată în trecerea de la hexan la apă, de 14,5 mμ, corespunde unei modificări de energie de 5 kcal/mol, ceea ce e concordant cu energiile calculate pentru legături de hidrogen [19].

O deplasare albastră similară a fost observată pentru tranziția $n \rightarrow \pi^*$ la N-nitrozodimetilanilină [35], ester diazoacetic, acetonă, oxid de mezitil, nitrozobenzen, pirazină, piridazină [34] la înlocuirea unui solvent hidrocarbonat cu un solvent protic. În cazul unei tranziții $n \rightarrow \pi^*$, la o serie de compuși Ph_2O, Ph_2CHCl, Ph_2CCl_2, Ph_2CHNH_2, s-au observat deplasări albastre la modificarea solventului de la hexan la metanol [36]. Formarea legăturilor de hidrogen în starea fundamentală sînt responsabile de acest fenomen.

Discutînd influența formării legăturilor de hidrogen în starea fundamentală și excitată, pe baza principiului Franck-Condon, S.C. Pimentel [37] consideră că deplasarea de frecvență în absorbție este egală cu $W_0 - W_1 + w_1$, W_0, W_1 fiind energiile de formare a legăturilor de hidrogen în starea fundamentală și excitată, iar w_1 — energia de excitație implicată de principiul Franck-Condon. Valorile W_0, W_1 și w_1 se pot calcula combinînd date din spectrele de emisie ale substanțelor respective. Deplasările determinate de natura solventului furnizează date asupra distribuției electronice în starea fundamentală și cea excitată [37, 38].

Într-o lucrare recentă [39], J. E. Dubois studiază poziția maximelor de absorbție ale tranzițiilor $n \rightarrow \pi^*$ la mai multe cetone nesaturate în 23 de solvenți diferiți și generalizează deplasările de frecvență care se datoresc solventului prin următoarea ecuație empirică:

$$\Delta\nu = \nu^s - \nu^h = \varnothing\ (\nu^h - 32{,}637) - 134$$

în care:

$\Delta\nu$ este deplasarea de frecvență la trecerea de la hexanul de referință la solventul respectiv;

ν^s — frecvența de absorbție a compusului în hexan;

ν^h — frecvența de absorbție a compusului în solventul respectiv;

$\varnothing$ — factorul variabil ca mărime, dependent de natura solventului.

În unele cazuri interacțiunile solvent-solvat determină, pe lîngă deplasările de frecvență, acoperirea structurii vibraționale prin perturbarea nivelurilor de energie electronică [19, 40].

Atunci cînd solvatul nu este polar, solventul polar sau nepolar nu este orientat în jurul moleculei și structura vibrațională nu este distrusă. Dacă solventul și solvatul sînt polari, solventul fiind orientat în jurul moleculei solvatate, relaxarea rapidă a cuștii de solvent împiedică stabilirea unei cuantizări vibraționale, ceea ce determină acoperirea structurii vibraționale. Așa se explică faptul că spectrele care implică tranziții $n \rightarrow \pi^*$ (deci la molecule polare) în solvenți polari nu au structură vibrațională.

III. Influența solvenților asupra spectrelor cînd solventul determină modificări chimice ale moleculei solvate

Una din condițiile esențiale pentru un bun solvent în spectroscopia U.V. este ca solventul să nu reacționeze chimic cu moleculele dizolvate. De aceea, în general, aceste situații sînt evitate.

Cu toate acestea, există cazuri în care prezența solventului determină modificări chimice ale moleculei dizolvate, modificări care, deși nu sînt de mare amploare, sînt sesizabile spectral.

H. H. Jaffé și M. Orchin [19] discută influența solventului în spectrele moleculelor care sînt implicate în următoarele tipuri de reacții:

— echilibre acid-bază;

— echilibru tautomer;

— formare de complecși.

Cînd molecula dizolvată este capabilă să disocieze ca acid sau ca bază, echilibrul va fi puternic influențat de prezența solventului mai ales dacă acesta posedă caracter acid sau bazic. De obicei, gruparea acidă sau bazică din molecula dizolvată este un auxocrom și modificările intervenite (transformare în acid sau bază conjugată) determină modificări spectrale esențiale.

Figura 4 ilustrează spectrul 4-hidroxipiridin-1-oxidului în soluție apoasă (curba *N*), în soluții acide (curba *A*), în soluții bazice (curba *B*).

În soluție apoasă sînt prezente specii neutre, în soluții acide — acidul conjugat, iar în soluții bazice — baza conjugată. Aceste diferențe spectrale se pot utiliza la determinarea constantelor de disociere [19].

Efectul ionizant al solventului asupra unor substanțe a fost observat și în spectrele unor derivați halogenați ai acenaftenchinonelor [41].

Este însă posibil ca solventul sau *p*H-ul mediului să nu influențeze aspectul spectrelor unor compuși cu comportare de acid sau bază. Un exemplu îl constituie acizii benzensulfonici care sînt ionizați chiar în soluții puternic acide. Deoarece specia observată este anionul conjugat, atît în soluție acidă, cît și în soluție bazică spectrele vor fi identice.

Solventul influențează echilibrul tautomer. În general, un solvent oarecare va favoriza în amestecul de echilibru prezența acelui tautomer pe care îl poate solvata mai puternic [42], indiferent dacă solvatarea are loc prin legături de hidrogen sau prin forțe dipol-dipol obișnuite.

În cazul acidului izonicotinic, s-a constatat, prin urmărirea spectrelor U.V., că apa favorizează

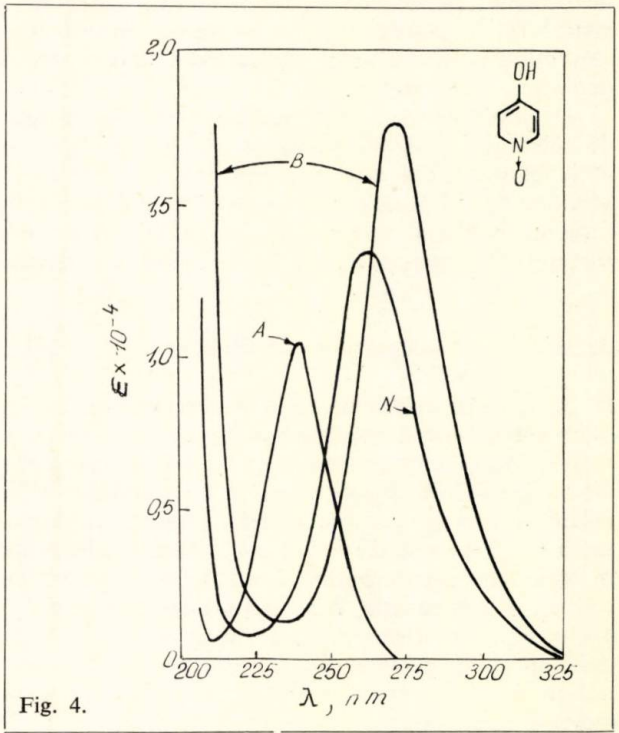


Fig. 4.

deplasarea echilibrului către forma mezoionică $^{-}OOC-C_5H_4N^{+}H$ mai polară, în timp ce alcoolul etilic determină existența predominantă a formei neutre $HOOC-C_5H_4N$ [43].

Deoarece solventul este, oricum, în contact cu molecula solvatată, este greu de stabilit care sînt condițiile pentru formarea complecșilor. Existența unui complex implică existența unei interacțiuni specifice solvent-solvat, ambele molecule participînd la formarea complexului în proporții stoichiometrice. Formarea complecșilor solvent-solvat trebuie să fie sesizată spectral prin apariția unui nou maxim de absorbție, la o frecvență diferită de cea caracteristică a moleculei solvatate.

Orgel și Mulliken [44] au încercat să stabilească comportarea spectroscopică a două molecule capabile să formeze complecși.

Recent, E. Schloss tratează problema modificărilor intervenite în spectrele de absorbție, datorite formării complecșilor donori-acceptori de electroni între solvent și molecula dizolvată [45].

IV. Concluzii

Modificările observate în spectrele de absorbție ale substanțelor organice, la intervenția unui solvent, sînt determinate de interacțiunea solventului cu molecula dizolvată. Excluzînd cazurile în care solventul determină modificări chimice asupra moleculei dizolvate, se poate arăta că solvatarea este fenomenul esențial în determinarea deplasării de frecvență. Sînt greu de stabilit serii de solvent privind influența lor asupra spectrelor moleculelor organice, deoarece gradul de interacțiune solvent-solvat nu este determinat numai de proprietățile fizice ale solventului, ci și de cele ale moleculei dizolvate.

Cunoscînd proprietățile moleculei dizolvate, tipul de tranziție electronică suferit, structura electronică a stării fundamentale și a celei excitate și proprietățile solvenților utilizați, se poate anticipa uneori sensul deplasării de frecvență.

Deoarece deplasarea de frecvență este determinată de solvatare, ea se va putea corela cel mai bine cu acele fenomene care sînt și ele influențate de solvatare. Studiind cursul steric al unor serii de reacții de substituție nucleofilă la carbonul saturat (reacția de schimb izotopic la compuși $R_1\ R_2\ R_3\ CH$ [46] sau reacția de scindare a alcoxizilor de tipul $-\overset{|}{\underset{|}{C}}-\overset{O^{-}}{\overset{|}{C}}-$ [47]), D. J. Cram consideră că solvatarea carbanionului intermediar format determină alegerea cursului steric. Deși el încearcă să coreleze cursul steric cu constanta dielectrică [47], se consideră că ar fi deosebit de interesantă o corelare a cursului steric observat cu deplasarea de frecvență $\Delta\nu$ în diverși solvenți, observată în spectrele carbanionilor formați intermediar, cu valorile Y din ecuația Winstein sau cu parametrul S din ecuația lui Brownstein, deoarece aceștia reflectă mai apropiat fenomenul solvatării. Aceste corelații ar putea furniza dovezi pro sau contra mecanismelor propuse pentru aceste tipuri de reacții.

Studiul deplasărilor de frecvență observate în spectrele ultraviolete ale substanțelor organice la dizolvarea lor în diverși solvenți sînt de un deosebit interes atît teoretic, cît și practic.

Deoarece spectrele U.V. ale substanțelor organice se efectuează de cele mai multe ori în soluție, spectroscopistul trebuie să cunoască modificările care intervin în prezența unui solvent.

Studiul modificărilor observate în spectrele U.V. la intervenția solventului este o interesantă metodă de cercetare a solvatării, care dă posibilitate pătrunderii în intimitatea mecanismelor de reacție.

Bibliografie

1. Tchoubar, B. În: Bull. Soc. Chim. France, 1964, p. 2 069.
2. Bayliss, N. S. În: J. Chem. Phys., **18**, 1950, p 292.
3. Brown, R. D. și Coulson, C. A. În: Colloques internationaux du centre national de la recherche scientifique — Calcul de fonctions d'onde moléculaire — 1958, Centre national de la recherche scientifique, Paris, p. 311.
4. Biswass, M. În: Spectrochim. Acta, **21**, nr. 11, 1965, p. 1 979.
5. Kosower, E. M. În: J. Am. Chem. Soc., 1958, p. 3 253.
6. Finkelshtein, A. W., Ivanov, V. V. și Iaroshenko, A. Y. În: Electrokimiya, **3**, nr 10, 1967, p. 1 245.
7. Bayliss, N. S. și Mc Rae, E. G. În: J. Phys. Chem. **59**, 1954, p. 1 002.
8. Phibbs, M. K. În: J. Chem. Phys., **18**, 1950, p. 1 679.
9. Coggeshall, N. D. și Pozefsky, A. În: J. Chem. Phys., **19**, 1957, p. 980.
10. Longuet-Higgins, H. C. și People, J. A. În: J. Chem. Phys, **27**, 1957, p. 192.
11. Julg, A. În: J. Chem. Phys. **54**, 1957, p. 493.
12. Bakshiev, N. S. În: Optika i spektroskopia, **10**, 1961, p. 717.
13. Bakshiev, N. S. În: Optika i spektroskopia, **16**, 1964, p. 821.
14. Takehiko, A. În: Bull. Chem. Soc. Japan, **38**, nr. 8, 1965, p. 1 314.
15. Robertson, W. W. Babb, S. E. și Matsen, F. A. În: J. Chem. Phys., **36**, 1957, p. 367.

16a. Burawoy, A. În: J. Chem. Soc., 1939, p. 1 177.

16 b. Burawoy, A. În: J. Chem. Soc., 1941, p. 20.

17. Cadariu, I. Chimie fizică, I, 1967, București, Ed. tehnică, p. 484.
18. Parker, A. J. și Brody, D. În: J. Chem. Soc., 1963, p. 4 061.
19. Jaffé, H. H. și Orchin, M. Theory and applications of ultraviolet spectroscopy, 1964, John Wiley and Sons, New York, p. 186.
20. Parker, A. J. În: Quart. Rev. (London) **16**, 1962, p. 163.
21. Raphael, A. R. Advances in organic chemistry V, 1965, Interscience Publishers — J. Wiley and Sons, p. 2.
22. Gould, E. S. Mechanism and structure in organic chemistry. 1964. Holt, Rinehart and Winston — New York.
23. Pimentel, S. C. și Mc Clellan. The Hydrogen Bond, 1960, Freeman and Co. San Francisco.
24. Tarbel, D. S. și Harnish, D. P., În: Chem. Rev., **49**, 1951, p. 2.
25. Manojilovich, L. M. și Edmunds, T. În: Proc. Chem. Soc. 1962, p. 302.
26. Gavell, E. A. S. și Speed, J. A. În: J. Chem. Soc., 1961, p. 226.
27. Yoshida, Z. și Takabayashi, F. În: Tetrahedron, **24**, 1968, p. 933.
28. Zhmireva, J. A., Zelinsky, V. V., Kolobkov, V. P. și Krasnitskaia, N. D. În: Dokl. Akad. Nauk S.S.S.R., **129**, 1958, p. 1 089.
29. Zelinsky, V. V., Kolobkov, V. P. și Reznikova, J. J. În: Termochim. i stroienie Rastvorov, 1958, Akad. Nauk. Otdel Khim. Nauk, p. 262.

30a. Kosower, E. M. În: J. Am. Chem. Soc., **80**, 1958, p. 3 261

30b. Kosower, E. M. În: J. Am. Chem. Soc., **80**, 1958, p. 3 267.

31a. Grünwald, E. și Winstein, S. În: J. Am. Chem. Soc., **70**, 1948, p. 846.

31b. Winstein, S., Grunwald, E. și Jones, H. W. În: J. Am. Chem. Soc., **73**, 1951, p. 2 700.

31c. Fainberg, A. H. și Winstein, S. În: J. Am. Chem. Soc., **78**, 1936, p. 2 770.

32. Brownstein, S. În: Canad. J. Chem., **38**, 1960, p. 1 590.
33. Brealey, S. A. și Kasha, M. În: J. Am. Chem. Soc., **77**, 1955, p. 4 462.
34. Mc Connell, H. În: J. Chem. Phys., **20**, 1952, p. 700.
35. Haszeldine, R. N. În: J. Chem. Soc., 1954, p. 681.
36. Bărbulescu, F,. Sahini, V. E. și Greff, A. În: Colloq. Spectrosc. Int. 12 EXETER, 1965, p. 217.
37. Pimentel, S. C. În: J. Am. Chem. Soc., **79**, 1957, p. 3 323.
38. Ledger, M. B. și Suppan, P. Spectrochim. Acta., **23**, 1967, p. 641.
39. Dubois, J. E. și Bienvenue, A. În: J. Chim. Phys. Physico-chim. Biol., **65**, 1968, p. 1 259.
40. Weissberger, A. Technique of organic chemistry — Chemical Applications of spectroscopy **9**, Interscience Publishers Inc. New York, 1957, p. 32.
41. Lisenko, S. M. și Kislyak, S. M. În: Zh. Fiz. Khim., **43**, 1969, p. 39.
42. Nenițescu, C. D. Chimie Organică, II, 1968, București Ed. didactică și pedagogică, p. 89.
43. Stephenson, H. P. și Sponer, H. În: J. Am. Chem. Soc. **79**, 1957, p. 2 050.
44. Orgel, L. R. și Mulliken, R. S. În: J. Am. Chem. Soc., **79**, 1957, p. 4 339.
45. Schloss, E. Opt. Anregung Org. Syst. Int. Farbensi Mp., **2**, 1964, Jung W. Verlag Chemie, p. 391.

46a. Cram, D. J. și Gosser, L. În: J. Am. Chem. Soc., **85**, 1963, p. 3 890.

46b. Cram, D. J. și Gosser, L. În: J. Am. Chem. Soc., **86**, 1964, p. 5 445.

47. Cram, D. J. Langemann, A., Allinger, J. și Kopecky, K. R. În: J. Am. Chem. Soc., **81**, 1959, p. 5 740.

SCURTE COMUNICĂRI

V. Constantin şi S. Şontea:
Analiza spectrală cantitativă a aliajelor de aluminiu sudabile de mare rezistenţă de tipul AlZnMg

Extinderea continuă a folosirii aliajelor de aluminiu de mare rezistenţă în producţie ridică probleme tehnice deosebite în ceea ce priveşte recepţia calitativă a acestora. Concentraţia elementelor de aliere, ca şi a restului de elemente, trebuie să varieze în limite foarte strînse în raport cu cea optim stabilă. Existenţa unor elemente de aliere în concentraţii mici, ca şi dificultăţile analizei chimice volumetrice, fac ca singura metodă de analiză cantitativă să fie metoda spectrală. Din grupa aliajelor de aluminiu sudabile de mare rezistenţă s-au studiat aliajele de tipul AlZnMg, specifice ca utilizare în construcţiile sudate, solicitate în funcţionarea dinamică.

Domeniul de concentraţii studiat

Limitele procentuale ale componenţilor de bază (Zn, Mg) şi ale restului de componenţi sînt redate în tabela 1.

Tabela 1

Elementele	Limitele de concentraţii, %
Zinc	3—5
Magneziu	2—2,7
Crom	0,20—0,70
Mangan	0,25—0,80
Siliciu	0,15—0,25
Fier	0,40—0,70
Titan	0,10—0,30

Pentru analize s-a folosit complexul Zeiss, compus din spectrograf Q-24, generator de scîntei HFO-2, stativul pentru scîntei FS-5, microfotometrul rapid tip G-2 spectroproiectorul SP-2.
Pentru iluminarea spectrografului s-a utilizat sistemul de trei lentile cu imagine intermediară, distanţele dintre ele fiind corespunzătoare pentru domeniul spectral de 3 000 Å.
Condiţiile optice de lucru alese au fost următoarele:
— lăţimea fantei: 0,020 mm;
— diafragma camerei: 1/11;
— diafragma intermediară: 3,2 mm;
— diafragma din faţa fantei: S 10 treapta 5.

Un spectru mulţumitor, avînd în vedere liniile analitice alese s-a obţinut în următoarele condiţii pentru scînteia electrică de înaltă tensiune:
— regim sincron;
— treapta de tensiune 3 (10,7 kV);
— capacitatea 12 nF;
— inductanţă 0,3 mH;
— intervalul distruptiv 2,5 mm.

În vederea efectuării analizei spectrochimice a aliajului AlZnMg, a fost aleasă, pentru atomul de zinc, linia II 2 502 Å pentru a cărei excitare este necesar un potenţial ridicat, fapt care a impus alegerea regimului menţionat. Perechile analitice care au căpătat o stabilitate a intensităţilor relativ repede în timp, au fost:

Zn II 2 503 — Al 2 652 Å
Mg 2 852 — Al 2 652 Å
Cr 2 835 — Al 2 652 Å
Mn 2 949 — Al 3 066 Å
Si 2 516 — Al 2 652 Å
Fe 2 755 — Al 2 652 Å
Ti 3 349 — Al 3 066 Å

Stabilizarea intensităţilor în timp a liniilor spectrale a fost funcţie de contraelectrodul folosit. S-au făcut experimentări folosind contraelectrod de aluminiu pur de formă cilindrică cu $\varnothing = 4$ mm, strunjit pe o porţiune de 5 mm la $\varnothing = 1{,}5$ mm. Timpul de stabilizare (de prescînteiere) folosind contraelectrodul de aluminiu pur a fost de 4,5 min. Utilizînd un contraelectrod de grafit de formă tronconică (fig. 1), timpul de prescînteiere s-a redus la 1,5 min. Acest lucru este posibil datorită efectelor atomilor de carbon în reacţiile ce se petrec în plasma scînteii electrice. Din această cauză s-a ales electrodul de grafit tip T_1.

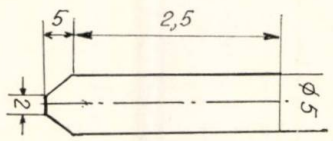


Fig. 1.

Înregistrarea spectrelor s-a făcut pe plăci spectrale Agfa tip Blau Extrahart. Înnegriri normale, lucrînd în condiţiile optice şi electrice expuse, au fost obţinute pentru un timp de expunere de 30 s.
Prelucrarea plăcilor spectrale s-a făcut în condiţii-standard, soluţiile de developare avînd temperatura de 20°C. Compoziţia soluţiilor pentru developat este următoarea:

Revelator A

Metol 4 g
Hidrochinonă 10 g
Metabisulfit de potasiu 30 g
Bromură de potasiu 1 g
Apă distilată 1 000 ml

Revelator B

Carbonat de potasiu 100 g
Apă distilată 1 000 ml

Fixator

Tiosulfat de sodiu 250 g
Metabisulfit de potasiu 30 g
Apă distilată 1 000 ml

Pentru developare se iau: o parte revelator A + o parte revelator B + două părţi apă distilată.
Timpul de revelare este de 2,5 min, timpul de fixare este de 12 min, iar durata de spălare de 10 min, în apă curgătoare.
Etaloanele spectrale au forma unei prisme cu baza un dreptunghi, cu suprafaţa de 1 cm² şi înălţimea de 5 cm. Etaloanele spectrale au fost selecţionate din opt şarje a căror compoziţie a fost stabilită chimic (2—3 determinări) şi apoi verificate prin curba de etalonare spectrală (tabela 2).
Pentru construirea curbelor de etalonare s-a folosit metoda celor trei etaloane cu coeficient de transformare. Curbele de etalonare au fost reprezentate după relaţia de $\Delta S = f(\log C)$, unde C este concentraţia elementului dozat, iar ΔS — diferenţa de înnegrire. Pentru fiecare probă s-au fotografiat patru spectre şi apoi s-a calculat valoarea medie pentru ΔS.
Valorile obţinute experimental pentru ΔS ale fiecărui element sînt redate în tabela 3.

Tabela 2

Nr. etalonului	Elementul						
	Zn	Mg	Cr	Mn	Si	Fe	Ti
1	4,60	2,17	0,33	0,66	0,27	0,60	0,95
2	2,30	2,40	0,18	0,68	0,24	0,70	0,10
3	5,70	0,76	0,26	0,38	0,14	0,40	0,12
4	2,80	2,80	0,15	0,23	0,15	0,36	0,25
5	4,00	1,88	0,70	0,95	0,14	1,00	0,29

Tabela 3

Nr. etalonului	ΔS_{Zn}	ΔS_{Mg}	ΔS_{Cr}	ΔS_{Mn}	ΔS_{Si}	ΔS_{Fe}	ΔS_{Ti}
1	—0,532	0,429	—0,218	0,443	—0,550	—0,408	0,225
2	—0,696	0,456	—0,256	0,456	—0,579	—0,383	0,240
3	—0,450	0,151	—0,235	0,212	—0,695	—0,464	0,267
4	—0,662	0,510	—0,288	0,030	—0,676	—0,483	0,477
5	—0,552	0,380	—0,160	0,595	—0,693	—	0,522

Diagramele reprezentate în figurile 2—8 redau curbele de etalonare pentru fiecare element. Pentru a se determina precizia şi reproductibilitatea metodei s-au efectuat o serie de măsurări considerînd etalonul 5 ca probă cu compoziţie necunoscută. Astfel, s-au înregistrat pe o placă fotografică 24 de spectre. Erorile medii pătratice F_m pentru o determinare şi erorile medii pătratice F_M pentru un şir de determinări sînt redate în tabela 4.

În domeniile de concentraţie redate la începutul lucrării, pentru fiecare element erorile medii pătratice, pentru o determinare (F_m), cît şi pentru un şir de determinări (F_M) comise permit efectuarea unei analize în condiţiile impuse.

Considerînd 25 de şarje ale căror spectre încap pe o placă spectrală, timpul afectat tuturor operaţiilor executate de către un tehnician pentru o analiză completă a unei şarje nu este mai mare de 20 min.

Tabela 4

Elementul	Concentraţia, %		F_m	F_M
	chimic	spectral		
Zn	5,70	5,490	0,048	0,019
Mg	0,85	0,851	0,016	0,006
Cr	0,26	0,239	0,027	0,011
Mn	0,38	0,332	0,009	0,004
Si	0,14	0,140	0,007	0,003
Fe	0,40	0,379	0,012	0,005
Ti	0,12	0,108	0,005	0,002

1. Prokofiev, V. K. Metode fotografice de analiză spectrală cantitativă a metalelor şi aliajelor. IDT, Bucureşti, II, p. 149—158, 258—264.
2. Bîrcă-Gălăţeanu, D. şi Giurgea, M. Introducere în spectroscopia experimentală. Bucureşti, Ed. tehnică, 1966, p. 103.
3. Bănăţeanu, I. Metode moderne de analiză în industrie. Metode optice. Bucureşti, Ed. tehnică, 1962, p. 100—111, 124.
4. Scheller, H. Einführung in die angewandte spektrochemische Analyse. VEB Verlag Technik, Berlin, 1966, p. 117—138.

◇ ◇ ◇ BREVETE ◇ ◇ ◇

Brevet nr. 43443

Inregistrat: 7. VI. 1962 Cl.: 12 0,11
Publicat: 09. VIII 1968 C. I. B.: C 07 c
Titular: Fabrica de produse chimice organice de sinteză „Sin" Bucureşti C. Z. U.: 547.461 8
Autor: ing. Ion Predescu
Titlul: **Procedeu de activare a reacţiei de conversie a ricinoleatului alcalin în acid sebacic şi alcool octilic**

Procedeul, conform invenţiei, utilizează pentru activarea conversiei ricinoleatului alcalin, răşini solubile sau oxizi de zinc sau magneziu, aliajele lor, sau direct zincul sau magneziul, singuri sau combinaţi cu unul sau mai mulţi din catalizatorii cunoscuţi de Cd, Bi, Pb, în proporţie de 0,02 — 1% faţă de uleiul de ricin.

Din exemplele date, rezultă că se pot folosi:

— catalizator format din $Zn(NO_3)_2$, soluţie 50%, în proporţie de 0,9% raportat la cantitatea uleiului de ricin luată în lucru;

— catalizator format din 0,5% Zn $(NO_3)_2$ şi 0,06% Cd $(NO_3)_2$ raportat la cantitatea uleiului de ricin luat în lucru;

— catalizator format din $Zn(NO_3)_2$ cu un exces de 0,06% HNO_3, raportat la cantitatea de ulei de ricin luat în lucru.

Invenţia prezintă următoarele avantaje:

1. Măreşte gama de catalizatori pentru activarea reacţiei de conversie a ricinoleaţilor alcalini în acid sebacic şi alcool octilic putînd astfel utiliza pe cei mai uşor de procurat, pe cei mai ieftini şi pe cei mai puţin toxici şi cu randamente mai bune.
2. Se obţine un acid sebacic de calitate superioară.
3. Se reduce durata de activare la 15—20 min.

I. Peteu

FABRICAREA SODEI

OBȚINEREA RANDAMENTELOR MAXIME LA TRANSFORMAREA CLORURII DE SODIU ÎN BICARBONAT DE SODIU

Teoria procesului amoniacal de fabricare a sodei, în general, apare de o simplitate extraordinară, putîndu-se exprima printr-una din următoarele relații:

a) $NaCl + NH_3 + CO_2 + H_2O \rightleftarrows NaHCO_3 + NH_4Cl$

b) $NaCl + (NH_4)HCO_3 \rightleftarrows NaHCO_3 + NH_4Cl$

Luînd în considerare căldurile de formare, din elementele constitutive, a celor patru componenți ai reacției *b*, rezultă:

$$NaCl + NH_4HCO_3 = NaHCO_3 + NH_4Cl$$
$$\underbrace{98{,}3 + 202{,}8}_{301{,}1} = \underbrace{226{,}4 + 71{,}1}_{297{,}5}$$

Căldurile de formare a celor doi membri ai egalității sînt practic egale. De aici rezultă că, din punctul de vedere al efectului termic, tendința ca reacția să se desfășoare într-un sens sau în altul este practic nulă. Desigur că trebuie să se țină seama că la diferențe așa de mici, exactitatea datelor termotehnice nu permite să se tragă concluzii, cu atît mai mult cu cît, în funcție de temperatura de reacție, valorile pot varia într-un sens sau în celălalt.

În orice caz, egalitatea *b*) arată prezența unei reacții reversibile și în cazuri similare sensul ei depinde:

— de legea acțiunii maselor, adică de excesul unuia sau altuia din componenții ce se află în reacție;

— de faptul că una din cele patru substanțe, sub influența condițiilor de lucru, se poate transforma într-o formă ce nu mai reacționează sau care reacționează greu (corp solid sau gaz). Această substanță putîndu-se separa, acțiunea masei substanțelor rămase în reacție deplasează reacția în sensul dorit.

Edificatoare este experiența pe care au făcut-o unii cercetători care au barbotat timp de 10 ore un curent de aer printr-o suspensie de bicarbonat de sodiu, avînd compoziția celei care iese din coloanele de precipitare. După 10 ore, leșia a devenit perfect limpede; tot bicarbonatul de sodiu a fost transformat în clorură de sodiu de către clorura de amoniu prezentă în suspensie, iar tot carbonatul de amoniu, pe măsura formării lui, a fost îndepărtat de curentul de aer. Soluția care avea inițial un titru de 20,8 DN/20 după barbotare cu aer obținuse un titru de 0,05 DN/20.

Această experiență dovedește că, pentru a se putea separa bicarbonat de sodiu, trebuie să fie prezent în soluție carbonat de amoniu, care va anihila acțiunea reversibilă a clorurii de amoniu.

Dacă se ia în considerație factorul temperatură, care conform legii fazelor, poate influența desfășurarea reacției se va ajunge la următoarele concluzii:

— la temperaturi relativ scăzute, care favorizează separarea bicarbonatului de sodiu prin micșorarea solubilității acestuia, reacția de la stînga la dreapta este favorizată;

— la temperaturi mai ridicate, dimpotrivă, reacția are loc de la dreapta la stînga, deoarece carbonatul de amoniu, respectiv bicarbonatul de amoniu, se poate descompune, disociindu-se în amoniac, bioxid de carbon și apă, care pot ieși din soluție (același efect se obține și dacă se lucrează la temperaturi mai mici însă în condiții de presiune care favorizează o vaporizare). Nu se poate trage totuși concluzia că, dacă se coboară suficient temperatura, s-ar putea realiza o reacție completă de la stînga la dreapta. Trebuie să se aibă în vedere faptul că la temperaturi mai coborîte, alături de bicarbonatul de sodiu, se vor separa parțial și celelalte trei substanțe sub forma solidă, fapt care limitează coborîrea temperaturii.

Practic, un precipitat de bicarbonat de sodiu liber de ceilalți componenți ai soluției nu se poate obține, iar dacă substanțele incipiente NaCl și NH_4HCO_3 sînt în raport molecular 1 : 1 reacția de la stînga la dreapta este incompletă. Interpretînd legea acțiunii maselor se ajunge la concluzia că reacția de la stînga la dreapta este favorizată prin prezența în soluție a unei mari cantități de clorură de sodiu, care nu ia parte la reacție. Se știe, de altfel, că reacția nu are loc cantitativ conform egalității; de cele mai multe ori, din cantitatea totală de clorură de sodiu numai 78% se transformă în bicarbonat de sodiu. Randamentul de transformare sau de reacție depinde de raportul dintre NH_3 și NaCl, de temperatură și, în mai mică măsură, de presiune.

Dependența de raportul dintre NaCl și NH_3 impune să se examineze influența amoniacului asupra solubilității clorurii de sodiu. Se știe că, la temperatura de 15°C, un litru de soluție saturată de sare conține 317,8 g NaCl. În prezența amoniacului, solubilitatea clorurii de sodiu scade, evoluția conținutului de NaCl în funcție de conținutul în NH_3 fiind cea din tabela 1. Din tabelă se vede că există un punct în care soluția saturată cu NaCl conține la un mol NaCl un mol NH_3 și anume cînd conține 7,8% NH_3 la 26,9% NaCl.

$$\frac{1 \text{ g mol NaCl}}{1 \text{ g mol } NH_3} = \frac{58{,}46}{17} = 3{,}43, \text{ iar } \frac{26{,}9}{7{,}8} = 3{,}43$$

Experiențele făcute în laborator de către Schreib, carbonatînd soluții cu diferite concentrații, au dus la cifrele din tabela 2.

Tabela 1

SATURAREA CU AMONIAC A SOLUȚIILOR SATURATE CU SARE

NH_3		NaCl		NH_3		NaCl		NH_3		NaCl	
%	DN/20	%	DN/20	%	DN/20	%	DN/20	%	DN/20	%	DN/20
3,5	41,2	29,5	100,9	6,5	76,5	27,7	94,8	9,5	111,7	25,7	87,9
4,0	47,1	29,2	99,9	7,0	82,4	27,4	93,8	10,0	117,6	25,4	86,9
4,5	52,9	28,9	98,9	7,5	88,2	27,1	92,8	10,5	123,5	25,1	85,9
5,0	58,8	28,6	97,8	8,0	94,1	26,8	91,7	11,0	129,4	24,8	84,9
5,5	64,7	28,3	96,8	8,5	100,0	26,4	90,3	11,5	135,3	24,4	83,5
6,0	70,6	28,0	95,8	9,0	105,8	26,1	89,3	12,0	141,2	24,1	82,4

Tabela 2

CARBONATAREA SOLUȚIILOR CU CONCENTRAȚII DIFERITE DE AMONIAC ȘI CLORURĂ DE SODIU (SCHREIB)

	Soluția inițială			Soluția carbonatată limpede					
Nr.	Gr. Sp.	NH_3, %	NaCl, %	Gr. Sp.	NH_3, %	NaCl, %	NH_3Cl, %	rand., %	Na_2CO_3 g/l
1	1,184	3,4	29,6	1,175	0,6	20,1	9,1	33,1	90
2	1,171	4,5	29,1	1,170	1,0	17,9	10,8	40,0	—
3	1,169	4,9	28,6	—	—	14,8	14,9	52,3	—
4	1,153	5,9	27,9	—	—	11,0	16,8	62,5	—
5	1,152	6,1	27,6	1,136	0,7	11,0	16,4	62,0	—
6	1,152	6,3	27,4	1,135	1,2	10,9	16,4	62,5	138
7	1,151	6,6	27,3	—	1,3	10,2	16,1	63,1	146
8	1,149	6,8	27,4	—	—	9,9	19,0	67,6	156
9	1,146	7,2	27,2	—	1,3	9,3	17,9	67,8	154
10	1,137	8,9	25,8	—	1,3	7,4	18,8	73,6	168
11	1,112	11,5	24,3	—	1,3	7,3	18,5	73,6	145
12	1,103	13,2	23,5	—	2,3	9,5	14,2	62,0	132
						% greutate			

Tabela 3

SOLUȚIA INIȚIALĂ

NH_3		NaCl	
%	DN/20	%	DN/20
72	84,5	27,2	93,4
89	104,5	25,8	88,3

SOLUȚIA CARBONATATĂ LIMPEDE

NH_3		NaCl		NH_4Cl		$NaHCO_3$		CO_2		Randament		Na_2CO_3
%	DN/20	%	DN/20	%	DN/20	%	DN/20	%	DN/20	%	g/l	DN/20
1,8	21,4	8,8	30,0	16,9	63,1	2,1	5,0	2,9	26,4	67,8	154	58,1
3,4	39,9	6,8	23,3	17,4	65,0	0,8	1,9	4,6	41,8	73,6	168	63,1

Desigur că rezultatele ce se obțin la scară industrială diferă de cele din laborator, totuși evoluția procesului de carbonatare este aceeași și concluziile sînt valabile. La un conținut mic în amoniac, carbonatarea se face repede, însă, dat fiind randamentulredus de transformare, se pierde multă sare și rezultă cantități mari de llichid ce trebuie distilat. La un conținut mare de amoniac carbonatarea se face mai încet, randamentul este însă mai mare și se pierde mai puțină sare. Cînd concentrația în amoniac este prea mare, au loc o formare intensă și o separare de carbonat de amoniu, care înfundă conductele și îngreuiază operația de carbonatare.

Eliminînd inexactitățile din rezultatele obținute de Schreib, corectînd concentrațiile la limita de solubilitate pentru clorura de sodiu la probele de sub nu-

Tabela 4

REZULTATUL CARBONATĂRII, EXPRIMAT ÎN DN/20

Soluția inițială		Soluția carbonatată limpede					$NaHCO_3$ separat, g	Diluția
NH_3	NaCl	NH_3	NaCl	NH_4Cl	$NaHCO_3$	CO_2		
84,5	93,4	20,5	29,0	61,1	4,8	25,3	244,9	0,965
89,2	92,2	24,5	27,4	61,8	4,2	28,6	250,3	0,967
93,9	91,0	28,6	25,7	62,3	3,5	32,0	255,4	0,968
98,6	89,8	32,7	24,1	62,9	2,8	35,5	260,4	0,969
103,3	88,6	36,8	22,5	63,4	2,1	38,9	265,4	0,970

ANALIZA CHIMICĂ A SOLUȚIEI CARBONATATE LIMPEZI DN/20

Cl	CO_2	Titru direct	NH_3 total	Rand., %
90,1	30,1	20,5	81,6	67,8
89,2	32,8	24,5	86,3	69,3
88,0	35,5	28,6	90,9	70,8
87,0	38,3	32,7	95,6	72,3
85,9	41,0	36,8	99,2	73,8

$$\eta\ \% = \frac{NH_3\ \text{total} - \text{Titr. direct}}{Cl}$$

mărul 9 și 10 și utilizînd sistemul de măsură caracteristic uzinelor de sodă, se obțin datele din tabela 3. Reluînd cercetarea pentru soluții plasate în intervalul probelor 9 și 10, s-au găsit datele din tabela 4, care sînt comparabile cu datele analitice ale soluțiilor obținute uzual în uzinele de sodă redate în tabela 5.

Tabela 5

ANALIZA LEȘIEI DE COLOANĂ LIMPEDE DE LA CÎTEVA UZINE DE SODĂ

DN/20	A	B	C	D	E	F
Cl	95,2	94,0	97,5	95,8	94,7	96,8
CO_2	39,6	34,3	37,0	38,3	38,9	41,8
Titr. div.	26,7	20,8	23,2	25,3	24,6	26,2
NH_3 total	97,9	91,9	96,2	97,7	95,3	99,1
Randament, %	74,8	75,6	74,8	74,8	74,7	75,3

Se observă o diferență mare în privința conținutului în ioni de clor, la soluțiile obținute în practică, fapt ce duce la creșterea randamentului de utilizare a ionului de sodiu, deci, la o cantitate mai mare de bicarbonat de sodiu separată. S-ar părea că există o contradicție între datele obținute în laborator și cele din practică în privința solubilității clorurii de sodiu în prezența amoniacului. Dacă se ține seama însă că în practică saturarea saramurii cu amoniac se face cu gazele ce se recuperează de la distilare, deci gaze care alături de amoniac mai conțin bioxid de carbon și vapori de apă, se poate conchide că, în practică, conținutul în amoniac total poate fi mai ridicat, datorită prezenței acestuia nu numai ca amoniac, ci și ca sare de amoniu, care influențează în mai mică măsură solubilitatea clorurii de sodiu. De asemenea nu trebuie omis faptul că absorbția amoniacului aduce o creștere de volum al soluției cu 0,14 % pentru fiecare DN de amoniac absorbită.

De altfel și în laborator s-a constatat că soluția după carbonatare este capabilă să mai dizolve clorură de sodiu, datorită schimbării raportului între săruri; în locul clorurii de sodiu și al amoniacului au apărut clorura de amoniu și carbonatul de amoniu, în timp ce o mare parte de bicarbonatul de sodiu și eventual de amoniu au precipitat.

Formarea clorurii de amoniu aduce o creștere de volum de 0,12% pentru fiecare DN de amoniac legat, corespunzătoare bicarbonatului de sodiu precipitat.

Tabela 6

CARBONATAREA SOLUȚIILOR AMONIACALE

NH_3	NaCl	NH_3/NaCl	$NaHCO_3$	Randament, %	
				Na	NH_3
47,2	100	0,47	39,1	39,2	82,8
75,0	95	0,79	54,9	57,8	73,2
80,5	94	0,86	58,1	61,8	72,2
86,1	93	0,93	61,3	65,9	71,2
91,6	92	1,00	64,4	70,0	70,3
92,7	91,8	1,01	65,0	70,8	70,1
93,8	91,6	1,02	65,7	71,7	70,0
95,0	91,4	1,04	66,3	72,5	69,8
96,1	91,2	1,05	66,9	73,3	69,6
97,2	91	1,07	67,6	74,3	69,5
98,2	90,8	1,08	68,2	75,1	69,4
99,4	90,6	1,10	68,8	75,9	69,2
100,6	90,4	1,11	69,5	76,9	69,1
101,7	90,2	1,13	69,4	76,9	68,3
102,7	90	1,14	69,3	77,0	67,5
108,3	89	1,22	68,9	77,4	63,6
113,8	88	1,29	68,4	77,7	60,1
119,3	87	1,37	68,0	78,2	57,0
124,9	86	1,45	67,5	78,5	54,0
130,5	85	1,53	67,1	78,9	51,4
158,2	80	1,97	64,9	81,1	41,0
186,0	75	2,48	62,3	83,1	33,5
213,7	70	3,05	60,5	86,4	28,3
241,5	65	3,72	58,3	89,8	24,1

O soluție carbonatată care mai conține bicarbonat de amoniu, la adăugarea clorurii de sodiu, precipită bicarbonat de sodiu. Bazat pe această calitate, se recomandă ca saturarea cu amoniac să se facă cu un mare exces, iar în timpul carbonatării să se adauge clorură de sodiu solidă în cantitate corespunzătoare excesului de amoniac. Clorura de sodiu se va dizolva pe măsura precipitării bicarbonatului de sodiu. Această practică are însă un dezavantaj capital; adaosul unui exces de clorură de sodiu determină precipitarea unei cantități de NH_4Cl care, în timpul calcinării, reacționează cu bicarbonatul de sodiu, formînd NaCl, care impurifică soda.

Un alt mijloc ar mai fi ca leșia obținută după separarea bicarbonatului de sodiu la filtre să fie din nou saturată cu clorură de sodiu, amoniac și bioxid de carbon în loc să fie trimisă la distilare pentru recuperarea amoniacului. Prin această operație precipită o nouă cantitate de bicarbonat de sodiu, soluția se îmbogățește în clorură de amoniu, iar prin răcire la $+5°C$ separă clorura de amoniu sub formă de sare solidă.

Utilizarea clorurii de sodiu și a amoniacului, respectiv randamentul de transformare, depinde de raportul dintre concentrația în NH_3 și NaCl care are un rol important în procesul de carbonatare.

Un exces mare de NaCl evidențiat prin valorile subunitare ale raportului $NH_3/NaCl$ duce la o utilizare mai înaintată a ionului de NH_4^+, putînd ajunge pînă la 95%, cînd predomină cantitatea de NaCl.

Cu cît se egalează mai mult masele substanțelor ce reacționează (cu cît iese mai mult în evidență influența masei NH_4HCO_3), cu atît este mai completă utilizarea sodiului, deci cu atît mai mult NaCl se va transforma în $NaHCO_3$. Ca urmare însă gradul de utilizare a NH_4^+ scade (aceasta înseamnă că în soluție rămîne mai mult $NaHCO_3$).

S-a observat că prin amoniacalizarea saramurii se pot realiza în timpul carbonatării două situații:

— o concentrație mare de amoniac, caz în care carbonatarea se îndreaptă spre formarea bicarbonatului de amoniu, situație nedorită, deoarece determină precipitarea bicarbonatului de amoniu alături de bicarbonatul de sodiu, fapt ce creează dificultăți la descompunere (calcinare);

— o concentrație mică de amoniac în saramură cînd utilizarea sodiului este mică și se pierd cantități importante de clorură de sodiu.

Dacă reacțiile *a)* și *b)* se consideră din pnctul de vedere al legii acțiunii maselor la echilibru, se poate scrie (în paranteză concentrațiile molare):

$$\frac{(NaHCO_3)(NH_4Cl)}{(NaCl)(NH_4HCO_3)} = const = Kc$$

ceea ce duce la concluzia că, cu cît Kc este mai mare, cu atît transformarea este mai completă. Pentru aceasta sînt necesare însă:

1) o concentrație molară cît mai mare de NaCl în saramura amoniacală;

2) o concentrație cît mai mare de NH_3 în soluția amoniacală;

3) o concentrație molară mare de CO_2 în lichidul din coloana de carbonatare, deoarece, conform relației lui Van't Hoff, se obține:

$$\frac{d \ln Kc}{dT} = - \frac{Q}{RT^2}$$

în care:

t este temperatura la care are loc reacția;

T — temperatura absolută;

R — constanta gazelor pentru 1 mol $R = 1{,}985$ kcal;

Q — căldura de reacție pozitivă, dacă reacția este exotermă, și negativă, dacă este endotermă; cînd Q este pozitiv, dreapta reacției este < 0.

Unei derivate îi corespunde o funcție descrescătoare, deci, dacă temperatura scade, Kc crește și invers.

4) o temperatură scăzută a lichidului ce iese din coloană.

★

Creșterea randamentului de transformare a NaCl în $NaHCO_3$ depinde de temperatură și este cu atît mai mare cu cît temperatura este mai mare. Deoarece însă o dată cu creșterea temperaturii crește și solubilitatea bicarbonatului de sodiu, iar creșterea randamentului este mai înceată decît creșterea solubilității, randamentul efectiv al reacției, exprimat în cantitatea de $NaHCO_3$ precipitat, scade pe măsura creșterii temperaturii.

În practică, în fabricile cele mai bine conduse, randamentul de transformare a NaCl în $NaHCO_3$ este de 75—76%. Nu apare neeconomic însă nici un randament care nu este mai mic de 72%.

Bibliografie

1. Peteu, I. și Dumitriu, N. Tehnologia sodei și a produselor sodice București, Ed. de stat didactică și pedagogică, 1960.
2. Peteu, I. și Dumitriu, N. Manufacture of soda, București, Ed. de stat didactică și pedagogică, 1966.
3. TE—PAN—HOU, Proizvodstvo Sodii, Gozhimizdat, Moskva, 1948.

T. Ionescu, A. Zaharia, și L. Filipescu

VALORIFICAREA SULFULUI DIN MINEREURI CU CONȚINUT SCĂZUT DE SULF, PRIN CLORURARE

La clorurarea sulfului elementar, sînt posibile reacțiile:

$$S_{2(g)} + Cl_{2(g)} \rightarrow S_2Cl_{2(g)} \quad (1)$$

$$1/2\, S_{2(g)} + Cl_{2(g)} \rightarrow SCl_{2(g)} \quad (2)$$

Variația energiilor libere de formare a S_2Cl_2 (*1*) și SCl_2 (*2*) în funcție de temperatură este dată în figura 1 [1]. Se observă că, în jurul temperaturii de fierbere a S_2Cl_2 (137,1°C), există tendința de formare cu precădere a S_2Cl_2. În stare lichidă, între cei doi componenți se stabilește un echilibru:

$$S_2Cl_2 + Cl_2 \rightleftarrows 2SCl_2 \quad (3)$$

Creșterea temperaturii deplasează echilibrul spre stînga [2]. Se menționează că reacțiile (1), (2), (3) sînt posibile numai în mediu anhidru, deoarece, în prezența apei, clorurile de sulf suferă reacții de hidroliză.

Problema clorurării minereurilor cu conținut redus de sulf nativ nu a fost tratată în literatura de specialitate. Există cercetări asupra clorurării concentratelor de sulfuri metalice, însă acestea urmăresc valorificarea metalelor neferoase [3, 4].

Pînă în prezent, s-au făcut încercări de valorificare a sulfului elementar din minereurile cu conținut redus de sulf, sub formă de gaze sulfuroase prin ardere în strat fluidizat [5] și sub formă de sulf de înaltă puritate, prin extracție cu solvenți organici [6, 7, 8].

Primul procedeu (cu modificările impuse de particularitățile materiilor prime) este aplicabil în cazul minereurilor cu un conținut de sulf suficient de ridicat pentru a asigura autotermicitatea procesului. Aplicarea celui de-al doilea procedeu este limitată de consumul ridicat de energie și de pierderile inevitabile de solvent.

În această lucrare s-a încercat eliminarea sulfului din minereuri românești prin clorurare directă și valorificarea lui sub formă de S_2Cl_2 de puritate mare.

I. Partea experimentală

S-a studiat influența parametrilor; viteza de dozare a clorului, dimensiunea particulelor și timpul de contact între reactanți (respectiv excesul de clor față de cantitatea stoichiometrică) asupra randamentului de desulfurare. De asemenea, s-au determinat puritatea produsului obținut și gradul de solubilizare a componentelor sterilului (Ca, Mg, Fe, Al) în urma procesului de clorurare.

Experimentările au fost efectuate pe două sorturi de minereu (A și B) diferite din punctul de vedere al structurii mineralogice și al compoziției chimice (tabela 1).

Tabela 1

Sortul	S, %	R_2O_3, %	CaO, %	MgO, %	SiO_2, %
A	33,80	1,85	0,45	0,425	50,35
B	22,60	5,62	0,41	0,462	52,49

După măcinare și separare pe fracțiuni granulometrice, s-a analizat în fiecare fracțiune conținutul în sulf elementar, fier și aluminiu (exprimat sub forma R_2O_3).

În tabela 2 sînt trecute rezultatele acestor analize.

La sortul A, conținutul de sulf elementar variază foarte puțin de la o fracțiune granulometrică la alta.

La sortul B, distribuția sulfului în cele patru fracțiuni este neuniformă, datorită faptului că partea bogată în sulf este mai friabilă.

Greutatea probelor luate a fost de 10 g. Înainte de clorurare, probele au fost uscate pînă la un conținut de apă sub 0,1%.

Clorurarea probelor s-a făcut în strat fix, într-un vas termostatat, la temperatura de fierbere a S_2Cl_2, 137,1°C. Alegerea acestei temperaturi a fost dictată de necesitatea îndepărtării S_2Cl_2 din probe. La această temperatură se formează numai S_2Cl_2, fapt

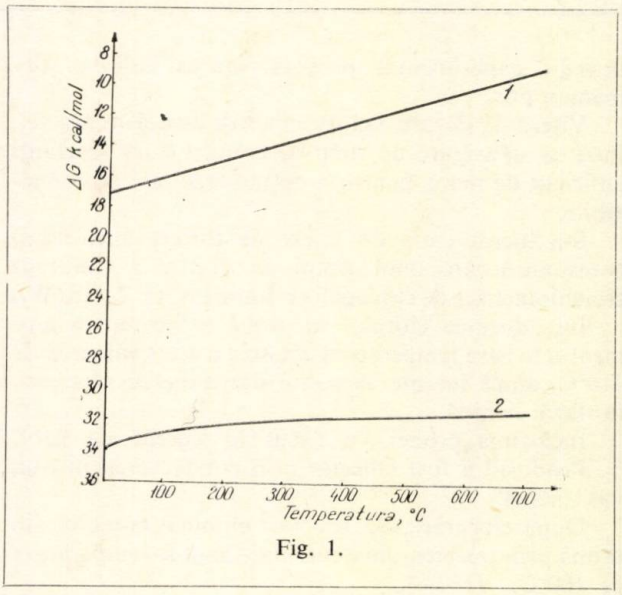


Fig. 1.

Tabela 2

	Granulația	S, %	R_2O_3, %	Viteza de trecere a clorului W_1		Viteza de trecere a clorului W_2	
				$\frac{Cl_2 \text{ dozat}}{Cl_2 \text{ stoichiometric}}$	% desulfurare	$\frac{Cl_2 \text{ dozat}}{Cl_2 \text{ stoichiometric}}$	% desulfurare
SORTUL A	—3 + 1,4	32,2	1,12	1	89,5	1,5	86,3
				1,5	93,7	2	90,1
				2	96,8	2,5	99
	—1,4 + 0,32	33,46	1,76	1	83,8	1,5	96,1
				1,5	91,9	2	97,7
				2	98,5	2,5	98,5
	—0,32	35,2	2,25	1	96	1,5	98,3
				1,5	97,8	2	99,1
				2	99,3	2,5	99,1
SORTUL B	—3 + 1,4	11	4,9	1	71,5	1,5	90,5
				1,5	83,8	2	91,2
				2	91	2,5	93,5
	—1,4 +0,32	12,46	4,23	1	83	1,5	85,5
				1,5	90,5	2	93,2
				2	94,3	2,5	98,6
	—0,32 + 0,2	23,06	5,84	1	87,1	1,5	75,8
				1,5	94,9	2	90,5
				2	99,3	2,5	98,6
	—0,2	35,11	6,55	1	81,2	1,5	86,3
				1,5	84,2	2	93,5
				2	85,7	2,5	98,8

dovedit experimental prin clorurarea sulfului elementar pur.

Viteza de dozare a clorului a fost aleasă în așa fel, încît să se asigure un timp de contact între reactanți suficient de mare, pentru a obține rezultate reproductibile.

S-a lucrat cu două viteze de trecere a clorului, corespunzătoare unor timpi de dozare a cantității stoichiometrice de clor egali cu 5 min (W_1) și 2 min (W_2)

Introducerea clorului în probă a început în momentul în care temperatura acesteia a atins valoarea de 110°C, adică înainte ca sulful din minereu să treacă în fază lichidă.

Încălzirea probei s-a făcut în curent de azot.

Produsul a fost colectat prin condensarea într-un vas închis.

După clorurare, S_2Cl_2 a fost eliminat complet din probă prin trecerea unui curent de azot la temperatura de 100°C.

Randamentele de desulfurare au fost calculate pe baza analizelor de sulf elementar înainte și după clorurare.

Sulful elementar a fost analizat prin extracție cu CCl_4, iar sulful total prin metoda Lunge.

Calciul și magneziu au fost determinate complexometric.

Aluminiul și fierul au fost determinate ca suma R_2O_3 gravimetric.

II. Rezultate experimentale

Rezultatele obținute la clorurarea minereurilor sînt trecute în tabela 2.

Randamentele de desulfurare cresc cu creșterea excesului de clor. Mărirea rapoartelor clor dozat/clor stoichiometric (tabela 2) este echivalentă cu mărirea timpului de contact dintre reactanți de: 1,0; 1,5; 2,0 etc. ori față de timpul de dozare a clorului stoichio-

Tabela 3

Sort	Extracția părții solubile din reziduul după clorurare, %								
	în apă			în, HCl 5%			în HCl, 10%		
	Ca,	Mg,	R_2O_3,	Ca,	Mg,	R_2O_3,	Ca,	Mg,	R_2O_3,
A	0,0	1,02	0,126	0,12	0,16	0,178	0,29	0,178	0,29
B	0,0	0,305	0,82	0,246	0,148	1,56	0,14	0,14	1,55

metric stabilit inițial (5 min pentru W_1 și 2 min pentru W_2).

Mărunțirea avansată a materialului favorizează obținerea unor randamente ridicate de desulfurare.

Mărirea vitezei de dozare a clorului nu modifică sensibil randamentele de desulfurare. Aceasta dovedește că, deși procesele de difuziune au un rol important, viteza globală a procesului este determinată de viteza reacției chimice.

Comparînd rezultatele obținute pentru cele două sorturi de minereu, se constată că, pentru sortul B, randamentele de desulfurare obținute în aceleași condiții de clorurare sînt mai mici. La același sort în timpul clorurării probei cu granulația (—0,2) s-au observat fenomene de aglomerare, care au determinat o scădere a randamentului de desulfurare.

Aceste particularități se datoresc probabil structurii fizice a materialului.

La clorurarea tuturor probelor s-a constatat că, indiferent de granulația materialului inițial, după clorurare sterilul se prezintă sub forma unei pulberi fine.

Analiza produsului obținut a arătat că acesta nu este impurificat cu fier și aluminiu. Puritatea avansată a S_2Cl_2 se datorește gradului mic de clorurare a compușilor cu fier și aluminiu din steril, în condițiile acestor experiențe.

În tabela 3 sînt trecute datele obținute la analiza părții din steril solubile în apă și acid clorhidric după clorurare.

Se observă că din fierul și aluminiul conținute se solubilizează doar o parte neînsemnată.

III. Concluzii

1. Se poate obține S_2Cl_2 de puritate înaltă, prin clorurarea directă a minereurilor de sulf nativ din munții Căliman (10—23% S).
2. Indiferent de conținutul inițial de sulf, randamentele de desulfurare depășesc 95%.
3. Randamente ridicate de desulfurare se obțin în condițiile utilizării unui mic exces de clor față de cantitatea stoichiometric necesară reacției.
4. Influența gradului de mărunțire asupra randamentelor de desulfurare este neînsemnată. De aceea nu este necesară o mărunțire avansată și, deci, se evită un consum suplimentar de energie.
5. Pentru a se obține un produs de puritate avansată, se impune uscarea minereului înainte de clorurare. În caz contrar, produsele de hidroliză a S_2Cl_2 impurifică produsul.

Bibliografie

1. Mackle, H. În: Trans. Faraday, Soc., **60**, p. 496, 666, 1964.
2. * * * În: Kratkaia him. ențikl., 4, 1962, p. 838.
3. Fortunatov, N. S. În: J. Uck. Him., **32**, nr. 4, 1966, p. 406.
4. Turkaninov, V. V. În: Naucin. tr. Irk. gos. naucin-isled. Inst. red. metal., **11**, 1963, p. 314, C.A. 60, 12 926 d.
5. Ciborowski, J. În: Przemysl Chem., **41**, 1962, p. 498.
6. * * * Brevet S.U.A. 1377371, 1964.
7. * * * Brevet Italia 631942, 1960.
8. Bretseznejder, S. În: Chem. Stosow. Ser. A, **11**, nr. 1, 1967, p. 3.

✧ ✧ ✧ RECENZII ✧ ✧ ✧

G. VANSÁNY: **Spectrele de vibrație ale derivaților benzenului.** Akademiai Kiado — Budapest, 1969

Monografia profesorului Vansányi urmărește să pună la dispoziția spectroscopiștilor și a chimiștilor interesați în elucidarea structurii compușilor chimici cu ajutorul spectroscopiei de infraroșu și Raman, un material amplu și bine conceput asupra spectrelor de vibrație ale derivaților benzenului.

Lucrarea conține trei părți distincte. Prima parte intitulată: „bazele teoretice ale spectroscopiei moleculare" cuprinde în circa 80 de pagini o expunere succintă a teoriei spectrelor electronice, de vibrație și de rotație a moleculelor. Cu toate că autorul s-a străduit să redacteze cît mai intuitiv această parte, spre a o face accesibilă chimiștilor fără o pregătire specială de spectroscopie, nu credem că poate fi corect înțeleasă fără o pregătire prealabilă în domeniu. Ar fi fost poate preferabil să se evite efortul de a concepe în mod intuitiv materialul, îndrumînd cititorii spre lectura prealabilă a unor cărți cu caracter mai general.

A doua parte a lucrării (circa 60 de pagini) este scrisă de către Dr. S. Szöke și reprezintă o trecere în revistă a lucrărilor teoretice privind determinarea coordonatelor normale de vibrație și a cîmpului de forțe moleculare, la benzen și derivații săi. Capitolul este documentat și bine sistematizat și este fără îndoială folositor cititorilor familiarizați cu problemele teoretice ale spectroscopiei de vibrație.

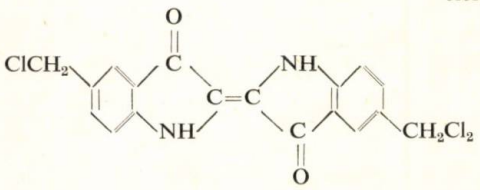
Ultima parte a lucrării (360 de pagini) cuprinde o analiză detaliată a vibrațiilor normale ale benzenului și a derivaților săi și reprezintă o contribuție de o deosebită valoare utilitară la literatura de specialitate. Valoarea acestei părți nu constă numai în documentarea remarcabilă dar, mai ales, în modul de organizare al materialului. Astfel, ordonarea se efectuează după natura vibrațiilor de valență, acestea fiind împărțite în 4 categorii: a) vibrații tangențiale la ciclul benzenic (vibrații de valență C—C, și vibrațiile de deformare în plan ale legăturii C—H și C—X); b) vibrații radiale ale ciclului (vibrații radiale de inel și vibrațiile de valență ale legăturii C—H și C—X); c) vibrațiile de deformare în afara planului ale inelului și vibrațiile de deformare ale legăturii C—H; d) vibrațiile „interne" ale substituenților. Această împărțire are meritul de a da posibilitatea chimistului să găsească rapid explicația deplasării benzilor de absorbție în I. R. datorate introducerii unuia sau mai multor substituenți în ciclul benzenic și, în același timp, să-i ușureze precizarea structurii compușilor studiați (derivați de benzen sau complecși ai acestora).

◇ ◇ ◇

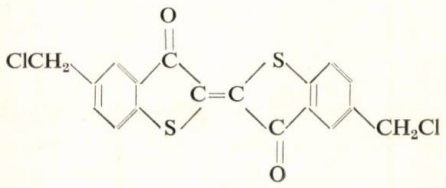
★ ★ ★ SCURTE COMUNICĂRI ★ ★ ★

J. Reichel şi C. Tărăbăşanu-Mihăilă: **Clormetilarea indigoului şi a tioindigoului**

Intermediari valoroşi în sinteza coloranţilor cationici cu structuri indigoide, 5,5'-diclormetil-indigoul (I) şi 5,5'-diclormetil-tioindigoul (II), au fost sintetizaţi în exclusivitate prin acţiunea *bis*-clormetileterului asupra derivaţilor indigoizi, în acid sulfuric monohidrat, la temperaturi cuprinse între 0 şi 60°C, timp de 2—4 ore [1, 2].



(I)



(II)

În comunicarea de faţă se propun noi căi de sinteză, care duc, cu randamente bune, la produse clormetilate, în unele cazuri, de o puritate remarcabilă.

1. Clormetilarea cu paraformaldehidă şi acid clorsulfonic

Metoda constă în dizolvarea indigoului respectiv tioindigoului, în acid clorsulfonic la temperaturi cuprinse între 0 şi 5°C şi picurarea la această temperatură a unei soluţii de paraformaldehidă în acid sulfuric 90%.

În cursul procesului apare, probabil, ca intermediar *bis*-clormetileterul, care acţionează în continuare asupra derivaţilor indigoului, conform reacţiei:

$$2\ CH_2O + 2\ ClSO_3H +$$

$$+\ H_2O = ClCH_2—O—CH_2Cl + 2\ H_2SO_4$$

Sinteza este avantajoasă, mai ales în cazul obţinerii tioindigoului, prin ciclizarea *o*-mercaptoacetofenonei în acid clorsulfonic, cînd clormetilarea poate avea loc fără o separare prealabilă a tioindigoului sintetizat, prin picurare în masa de condensare a soluţiei de paraformaldehidă în acid sulfuric.

Randamentele sînt în toate cazurile de peste 80%.

Păstrarea riguroasă a temperaturii este absolut necesară, în caz contrar existînd pericolul sulfonării concomitente cu clormetilarea.

2. Clormetilarea cu formaldehidă şi acid clorhidric în mediu apos

Prin acţiunea soluţiei de formaldehidă asupra indigoului, respectiv tioindigoului, în prezenţa acidului clorhidric concentrat, are loc clormetilarea neselectivă a sistemului indigoid, rezultînd în toate cazurile amestecuri de izomeri.

Studiindu-se efectul catalitic al clorurilor metalice în procesul de clormetilare, s-a constatat că în prezenţa clorurii de zinc este posibilă obţinerea pe această cale a 5,5'-diclormetil-indigoului şi a 5, 5'-diclormetil-tioindigoului, cu randamente de 70—75%.

În cazul în care se urmăreşte prepararea unor coloranţi cationici indigoizi prin condensarea derivaţilor clormetilaţi cu amine terţiare, metoda este avantajoasă, deoarece indigoul, respectiv tioindigoul, nereacţionat se poate separa uşor prin simplă filtrare după cuaternarizare, fiind insolubil în mediu acid.

Parte experimentală

Sinteza 5,5'-diclormetil-indigoului (tioindigoului)

1. Se dizolvă, sub agitare puternică, 26,2 g indigo (respectiv 39,3 g tioindigo) în 100 ml acid clorsulfonic, menţinînd temperatura sub 5°C. După omogenizare se picură o soluţie formată din 14 g paraformaldehidă în 100 ml acid sulfuric 90%. Masa de reacţie se menţine 3 ore la temperaturi cuprinse între 5 şi 10°C, iar apoi o oră la 20°C. Prin filtrare pe filtru Gooch G4 şi spălare succesivă cu 60 ml acid sulfuric 80%, 40 ml acid acetic, 60 ml etanol şi uscare, se obţin 33,4 g 5,5'-diclormetil-indigo (respectiv 35,5 g 5,5'-diclormetil-tioindigo).

Analiza elementară pentru $C_{18}H_{14}O_2N_2C$ (M = 359,26)

Cl % { calculat 19,58 / găsit 19,90

N % { calculat 7,70 / găsit 7,51

Analiză elementară pentru $C_{18}H_{12}O_2S_2Cl_2$ (M = 393,34)

Cl % { calculat 18,05 / găsit 18,47

S % { calculat 16,60 / găsit 16,19

2. Se tratează 26,2 g indigo (respectiv 39,3 g tioindigo) cu 50 ml soluţie 30% de formaldehidă şi 3 g clorură de zinc anhidră. La masa omogenizată se adaugă, la temperatură ambiantă, sub agitare, 150 ml acid clorhidric 35%. După refluxare sub agitare timp de 18 ore şi filtrare se obţine un amestec de produse clormetilate ale indigoului (respectiv tioindigoului) impurificat cu indigo (tioindigo) nereacţionat.

Amestecul poate fi utilizat ca atare în sinteza coloranţilor cationici. După cuaternarizare, pe baza diferenţei de solubilitate în mediu acid (numai derivaţii produselor diclormetilate fiind solubili), se pot separa produsele secundare. Analiza cromatografică pe hîrtie Whatman 1, utilizînd drept eluent un amestec piridină: dimetilformamidă = 1 : 3 în volume, indică prezenţa în amestec a următoarelor substanţe:

La clormetilarea indigoului:
5,5'-diclormetil-indigo Rf. 0,67
5-clormetil-indigo Rf. 0,47
indigo nereacţionat Rf. 0,18
La clormetilarea tioindigoului:
5,5'diclormetil-tioindigo Rf. 0,82
5-clormetil-tioindigo Rf. 0,53
tioindigo nereacţionat Rf. 0,21

Procentul de clor în produsele clormetilate:

— la clormetilarea indigoului 11,31%Cl;

— la clormetilarea tioindigoului 13,73% Cl.

1. Nakazawa, S. Yuki Gosei, În: Kogaku Kyokai Shi, **21**, nr. 53, 1963, Chem. Abstr. **59**, 1963, 4068 b.
2. ***General Aniline & Film Corp., C. M. Smith, I. David, AP. 2545497 20/3 1951, Chem. Z., **1954**, p. 658.

M. Brekner

STUDII ÎN ELABORAREA UNOR NOI TEHNOLOGII ŞI INSTALAŢII PENTRU FABRICAREA NEGRULUI DE FUM

Procesul de întărire a amestecurilor de cauciuc şarjate cu negru de fum şi caracteristicile fizico-chimice ale vulcanizatelor sînt determinate de valorile următoarelor însuşiri principale ale negrului de fum:

— mărimea medie a particulelor şi suprafaţa specifică;

— gradul de înlănţuire a particulelor de negru de fum sau structura secundară;

— activitatea chimică superficială generată de funcţiunile organice (—COOH, —OH, —CO—, chinoni, lactone) şi de radicalii liberi de pe suprafaţa negrului de fum;

— forma suprafeţei particulelor.

Toate aceste caracteristici ale negrului de fum constituie rezultanta condiţiilor în care are loc formarea lui în reactor. Ele sînt specifice, pe de o parte, materiilor prime utilizate, iar pe de altă parte parametrilor tehnologici şi constructivi ai spaţiului de reacţie.

Ambii factori constituie elementele principale care determină indicatorii calitativi ai produsului finit şi indicatorii tehnico-economici ai unei fabricaţii de negru de fum şi formează obiectivele principale de cercetare în elaborarea unor tehnologii şi reactoare noi pentru fabricarea negrului de fum.

A. Materii prime

Reacţiile de piroliză şi de descompunere termică ale hidrocarburilor, care duc, în final, la formarea negrului de fum, sînt determinate de caracteristicile termochimice ale hidrocarburilor utilizate.

Studiul de selecţionare a hidrocarburilor pentru aceste fabricaţii are la bază evaluarea datelor termodinamice cu privire la efectuarea reacţiilor de descompunere, precum şi interpretarea valorilor energiilor de legătură carbon—carbon şi carbon—hidrogen ale structurii diferitelor hidrocarburi.

În figura 1 este reprezentată variaţia energiei libere de formare a hidrocarburilor în funcţie de temperatură la presiune normală.

Din examinarea diagramei rezultă:

— stabilitatea termică ridicată a metanului este întrecută la temperaturi de peste 1 100°K de cea a aromatelor;

— ceilalţi alcani prezintă o variaţie similară a energiei libere; cu creşterea numărului de atomi de carbon stabilitatea lor termică scade;

— cicloalcanii au o comportare similară;

— stabilitatea termică a alchenelor şi dialchenelor întrece, la temperaturi de peste 800—1 000°K, stabilitatea alcanilor.

Cele mai stabile structuri la temperaturi de peste 1 100°K sînt, după cum rezultă din figura 1, hidrocarburile aromatice. Întreg complexul de piroliză şi de descompunere în domeniul acestor temperaturi duce la formarea hidrocarburilor aromatice, cele mai stabile din punct de vedere termodinamic şi care constituie, după cum rezultă în continuare, produse intermediare în procesul descompunerii termice a hidrocarburilor în negru de fum.

Astfel, din ecuaţiile de energie liberă a celor două reacţii de descompunere al alcanilor:

$$C_{/m+n/}H_{m+n/+2} = C_m\ H_{2n} + C_n\ H_{2n+2} \qquad (1)$$
$$\Delta G = 18\,940 - 33{,}8\ T$$

$$C_nH_{2n+2} = C_nH_{2n} + H_2 \qquad (2)$$
$$\Delta G = 30\,200 - 33{,}8\ T$$

rezultă că reacţia de cracare este favorizată termodinamic (ΔC = o la 270°C) faţă de cea de dehidrogenare (ΔG = o la 622°C), fapt ce se confirmă şi prin compararea energiilor de legătură C—C (83—85 kcal) şi C—H (98—102 kcal) (tabela 1).

Alchenele, sub acţiunea temperaturii, formează alchene inferioare, mai ales etenă, care, la tempe-

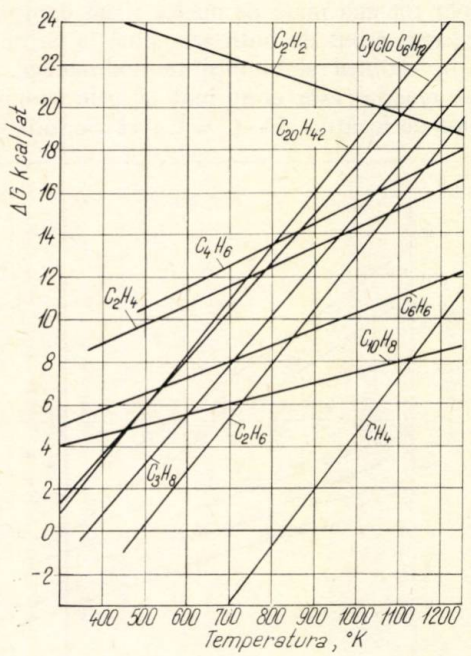


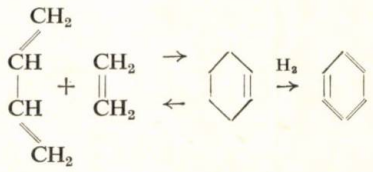
Fig. 1. Variaţia energiei libere de formare în funcţie de temperatură a unor hidrocarburi.

Tabela 1

ENERGIA DE DISOCIERE A PRINCIPALELOR LEGĂTURI ALE CARBONULUI (kcal la 25°C)

Legătura	Tipul de legătură sau componenţa echivalentă	Energia
C—C	alifatică normală	83—85
C—C	aromatică normală	120
C—C	etilenică	125
C—C	C_6H_5—CH_3	89
C—C	$C_6H_5.CH_2$—CH_3	63
C—H	alifatică primară	98 — 102
C—H	alifatică secundară	94
C—H	alifatică terţiară	89
C—H	aromatică normală	102
C—H	$C_6H_5.CH_2$—H	77,5
C—H	CF_3—H	103
C—H	CCl_3—H	89
C—F	CF_4	121
C—F	CH_3—F	107
C—F	C_6F_6	145 (?)
C—Cl	alifatică	80—83
C—Cl	aromatică	86

raturi de peste 700°C, polimerizează, formînd butadiena. Aceasta, prin condensare cu etena după schema sintezei dien în reacţie reversibilă, dă ciclohexena, care, prin dehidrogenare, generează structura aromatică.



O influenţă prelungită a temperaturii ridicate are ca rezultat formarea aromatelor policondensate cu un număr tot mai mare de nuclee şi un conţinut din ce în ce mai redus de hidrogen, pînă la carbonizare totală, în ordinea stabilităţii termodinamice. Acest mers al reacţiei este confirmat şi prin comparaţia energiilor de legătură C—C şi C—H ale hidrocarburilor aromatice (120 kcal/mol, faţă de 102 kcal/mol). Reacţia favorizată este, deci, cea de dehidrogenare.

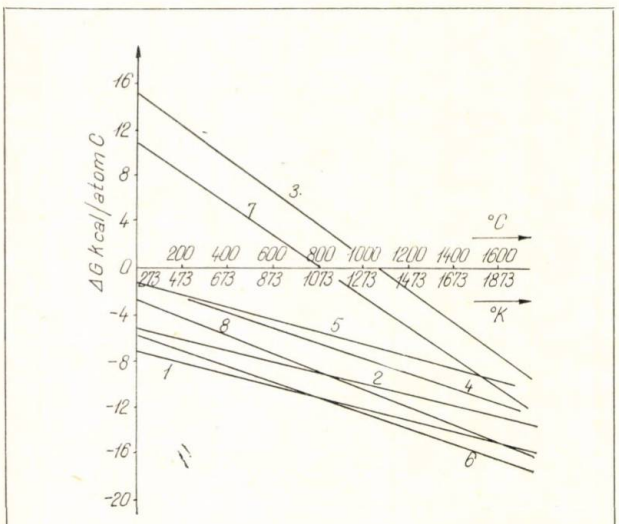


Fig. 2. Variaţia energiei libere de formare în funcţie de temperatură pentru unele reacţii de piroliză a naftalinei.

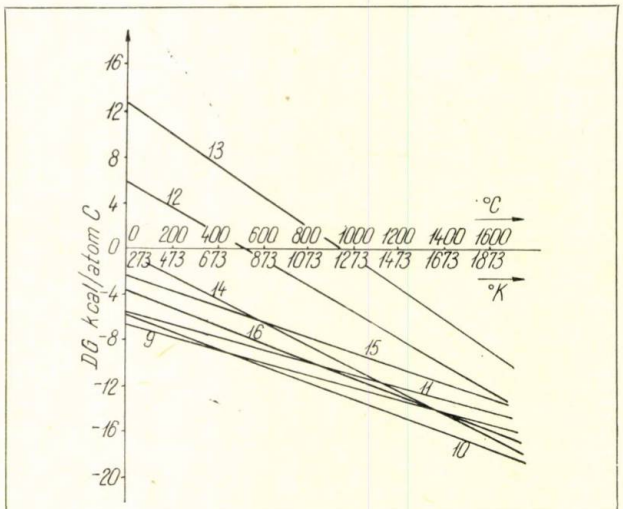


Fig. 3. Variaţia energiei libere de formare în funcţie de temperatură pentru unele reacţii de piroliză a antracenului.

La temperaturi ridicate se produce reacţia de descompunere în elemente a hidrocarburilor aromatice policiclice. În figurile 3 şi 4 sînt redate variaţiile energiei libere în funcţie de temperatură pentru reacţiile principale de piroliză a naftalinei şi antracenului [1], materii prime frecvent utilizate la fabricarea negrului de fum şi care apar ca produse intermediare în complexul reacţiilor de piroliză şi de descompunere termică. Din aceste diagrame rezultă că reacţiile cele mai favorizate termodinamic sînt reacţiile de descompunere totală 3, 4, 8, 11, 12, la care peste 80% din carbonul hidrocarburilor rezultă sub formă de carbon liber:

$C_{10}H_8 = 2\ CH_4 + 8C$ (3)
$\Delta G = -53930 - 52{,}14\ T$
$C_{10}H_8 = C_2H_6 + H_2 + 8C$ (4)
$\Delta G = -38370 - 49{,}2\ C$
$C_{10}H_8 = 4\ C_2H_2 + 2C$ (5)
$\Delta G = 198670 - 146{,}98\ T$
$C_{10}H_8 = 2\ C_2H_4 + 6\ C$ (6)
$\Delta G = 6870 - 65{,}32\ T$
$C_{10}H_8 = C_6H_6 + H_2 + 4C$ (7)
$\Delta G = 1960 - 53{,}25\ T$
$C_{10}H_8 = CH_4 + 2H_2 + 9C$ (8)
$\Delta G = 36030 - 71{,}42\ T$
$C_{10}H_8 = C_2H_4 + 2H_2 + 8C$ (9)
$\Delta G = -5630 - 78{,}01\ T$
$C_{10}H_8 = C_2H_4 + 2H_2 + 8C$ (10)
$\Delta G = -5630 - 78{,}01\ T$
$C_{14}H_{10} = 2CH_4 + H_2 + 12\ C$ (11)
$\Delta G = -64190 - 83{,}44\ T$
$C_{14}H_{10} = CH_4 + 3H_2 + 13\ C$ (12)
$\Delta G = -46290 - 102{,}72\ T$
$C_{14}H_{10} = C_2H_6 + 2H_2 + 12\ C$ (13)
$\Delta G = -48630 - 80{,}5\ T$
$C_{14}H_{10} = 3C_2H_2 + 2H_2 + 8\ C$ (14)
$\Delta G = 134210 - 164{,}21\ T$
$C_{14}H_{10} = 5C_2H_2 + 4\ C$ (15)
$\Delta G = 232610 - 192{,}35\ T$
$C_{14}H_{10} = C_2H_2 + 4H_2 + 12\ C$ (16)
$\Delta G = 25810 - 136{,}1\ T$
$C_{14}H_{10} = 2C_2H_4 + 10C + H_2$ (17)
$\Delta G = 3390 - 96{,}62\ T$
$C_{14}H_{10} = 2C_2H_4 + 10\ C + 3H_2$ (18)
$\Delta G = -15890 - 109{,}3\ T$

Din această interpretare a fenomenelor, privind piroliza şi descompunerea hidrocarburilor pînă la

formarea negrului de fum, confirmată de o serie de alți autori, [2, 3, 4, 5, 6, 7, 8], rezultă că hidrocarburile aromatice policiclice apar ca produse intermediare în complexul proceselor de transformare a hidrocarburilor în negru de fum și că utilizarea lor ca materii prime duce la economisirea unor mari cantități de energie, reflectîndu-se în randamente de transformare și productivități ridicate ale instalațiilor, în final, în indicatori tehnico-economici superiori.

Principalii parametri de calitate ai negrului de fum sînt determinați direct de cinetica procesului de descompunere a hidrocarburilor, și se obțin — prin utilizarea ca materie primă a unor structuri policiclice — viteze de formare a particulelor de negru de fum sensibil mai mari, fapt care condiționează un grad mai ridicat de finețe și de structură a negrului de fum și proprietăți fizico-chimice de suprafață specifice acestor condiții de reacție.

În ipoteza că procesul de piroliză și de descompunere termică a hidrocarburilor se desfășoară prin intermediul unor radicali liberi, s-au stabilit [9] relații între caracteristicile energetice ale învelișului electronic și reactivitatea hidrocarburilor aromatice cu radicalii CH_3^0, considerînd energia celui mai inferior orbital liber, energia celui mai superior orbital liber și energia de tranziție electronică $N—T_1$ la primul triplet excitat, ca mărimi fundamentale, ale căror valori pot fi corelate cu suficientă liniaritate cu randamentele de transformare ale hidrocarburilor aromatice în procesul descompunerii termice.

În primul caz, mecanismul de reacție se compune din două etape [10]: după transferul unui electron al radicalului pe cel mai inferior orbital liber al hidrocarburii, urmează atacul ionogen, reacția decurgînd conform următoarei scheme:

$$CH_3^0 \longrightarrow CH_3^+ + e$$
$$Ar\,H + e \longrightarrow [Ar\,H]^-$$
$$CH_3^+ + [Ar\,H]^- \longrightarrow CH_3 — Ar + H^0$$

În cel de-al doilea caz, reacția se inițiază prin trecerea unui electron al hidrocarburii conjugate pe radicalul liber și în continuare urmează fixarea lui pe ionul remanent:

$$Ar\,H \longrightarrow [Ar\,H]^+ + e$$
$$CH_3^0 + e \longrightarrow CH_3^-$$
$$[Ar\,H]^+ + CH_3^- \longrightarrow Ar—CH_3 + H^0$$

În cel de-al treilea caz, schema reacției este următoarea:

$$CH_3^0 + Ar\,H \longrightarrow CH_3\,Ar + H^0$$

Metodele analitice utilizate pentru aprecierea și caracterizarea materiilor prime au la bază evaluarea conținutului de hidrocarburi aromatice; principalele metode sînt următoarele:

1. Raportul atomic H/C.
2. Gradul de aromatizare, care rezultă dintr-o relație între carbonul aromatic și naftenic determinat prin metoda n—d—M.
3. Conținutul de hidrocarburi aromatice determinat pe cale cromatografică.
4. Indicele de corelare.

Extinderea bazei de materii prime prin utilizarea — alături de fracțiuni petroliere bogate în hidrocarburi aromatice — și a unor fracțiuni cocso-chimice rezultate la distilarea fracționată a gudronului de huilă a permis ridicarea sensibilă a concentrației de structuri aromatice în amestecuri de materii prime, ducînd implicit la ridicarea randamentelor de transformare și a productivității instalațiilor.

În figurile 4 și 5 se indică variația principalilor indicatori tehnico-economici ai unor instalații de negru de fum în funcție de raportul atomic H/C al materiilor prime utilizate. În figura 4 este indicată și variația prețului mediu de achiziție al materiilor prime, în funcție de raportul H/C al materiilor prime.

Din figura 4 rezultă că, prin înlocuirea treptată a motorinelor din rețeta amestecurilor de materii prime cu produse petroliere reziduale relativ bogate în hidrocarburi aromatice și cu un preț redus de achiziție, se obține o reducere însemnată a prețului de cost, datorită creșterii capacității de producție și utilizării unor materii prime mai ieftine.

În cazul altor instalații (fig. 5), care utilizează în amestecul de materii prime adaosuri de fracțiuni cocso-chimice, cu scopul îmbogățirii lor în hidrocarburi aromatice, situația este alta: datorită prețului ridicat al produselor cocso-chimice, curba prețului

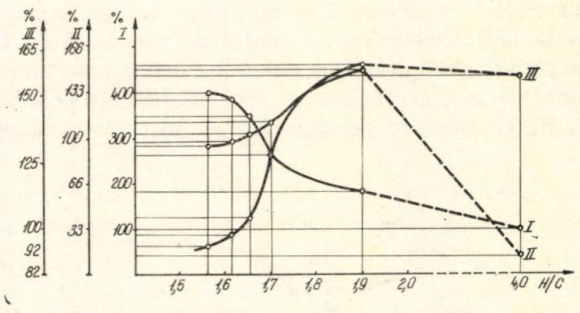


Fig. 4. Variația principalilor indicatori la instalația nr. 1, în funcție de raportul H/C al materiilor prime: *I* — variația productivității % în funcție de H/C; *II* — variația preț achiziție materii prime în % în funcție de H/C; *III* — variația preț de cost în % în funcție de H/C.

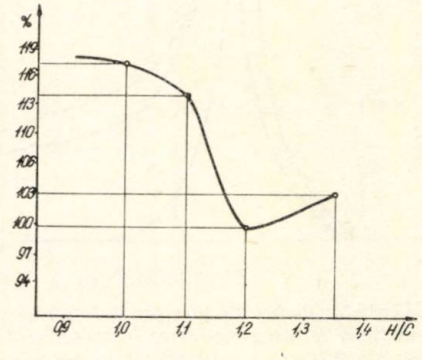


Fig. 5. Variația prețului de cost în funcție de raportul atomic H/C pentru un anumit tip de negru de fum.

de cost prezintă valori ridicate în domeniul capacității ridicate a instalației și are un minim la un amestec cu un raport atomic H/C determinat, pentru a se ridica din nou în domeniul utilizării unor produse petroliere și cocso-chimice mai puțin bogate în hidrocarburi aromatice.

B. Parametrii tehnologici și constructivi

Condițiile tehnologice în care se desfășoară descompunerea hidrocarburilor și mai ales etapa ei finală, carbonizarea, sînt determinate asupra caracteristicilor fizico-chimice ale produsului finit.

Dimensionarea spațiilor de reacție și soluțiile constructive ce se aplică în construirea reactoarelor țin seama de specificul acestui proces extrem de complex care în întreaga lui desfășurare nu este încă complet elucidat.

Ca orice proces de formare a unei faze disperse, și formarea negrului de fum este determinată de două procese diferite, dar inseparabile în timp și spațiu: formarea germenilor și creșterea lor la particule de negru de fum prin condensări pe suprafața particulelor existente.

Procesul primar, formarea germenilor de negru de fum din hidrocarburile aromatice policondensate, este faza cea mai dificilă și hotărîtoare asupra calității negrului de fum obținut.

Spre deosebire de alte procese în lanț, ale căror viteze cresc pînă la totala epuizare a substanțelor reactive, creșterea vitezei de formare a germenilor de negru de fum încetează în momentul în care concentrația hidrocarburilor în spațiul de reacție este încă ridicată (fig. 6), descompunerea în elemente a compușilor intermediari făcîndu-se prin intermediul procesului de condensare pe suprafața germenilor existenți.

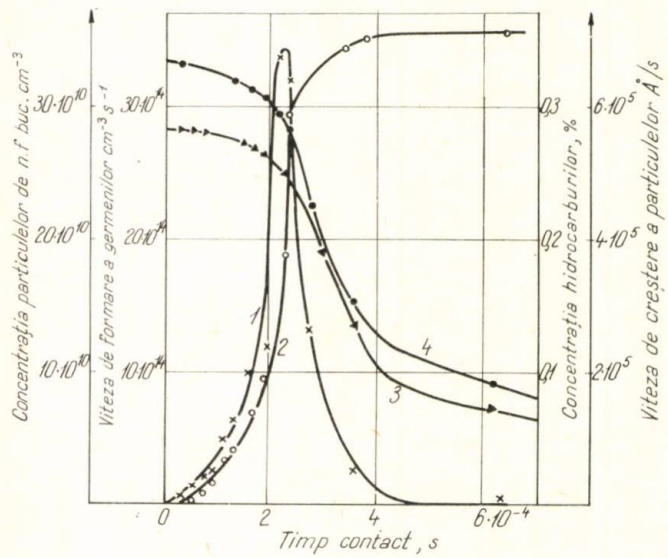


Fig. 6. Curbele cinetice ale procesului de formare a negrului de fum la descompunerea uleiului verde [8]: *1* — viteza de formare a particulelor; *2* — concentrația particulelor; *3* — concentrația hidrocarburii; *4* — viteza de creștere a particulelor.

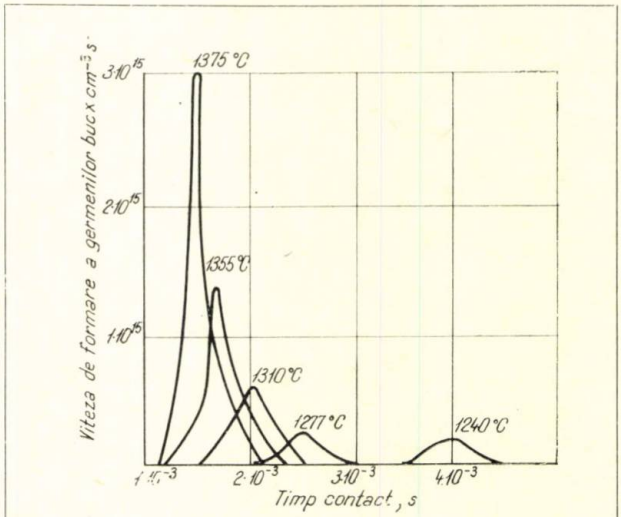


Fig. 7. Viteza de formare a particulelor de negru de fum la descompunerea toluenului la diverse temperaturi [8].

Fenomenul are o fundamentare termodinamică. Valorile vitezei de formare a germenilor, găsite la diferite temperaturi, au permis [13] calcularea energiei de activare a acestui proces de apariție a carbonului dispers, ale cărei valori sînt extrem de ridicate — între 118 și 126 kcal/mol — față de valorile energiei de activare găsite pentru procesul creșterii suprafețelor particulelor și care variază pentru anumite materii prime între 3 și 7 kcal/mol [8].

Aceste valori atît de ridicate ale energiei de activare ale procesului primar, ținînd seama de dependență pronunțată a vitezei procesului de temperatură (fig. 7), impun realizarea unui anumit grad de supraîncălzire a sistemului de reacție față de temperatura corespunzătoare echilibrului termodinamic.

Pentru a se obține un tip de negru de fum de finețe, cu caracteristici fizico-chimice determinate în condiții economice, trebuie rezolvate, prin tehnologie și prin forma constructivă a reactorului, următoarele probleme mai esențiale:

— Realizarea unor supraîncălziri ridicate pentru inițierea rapidă a procesului de formare a germenilor de negru de fum pe un front larg al hidrocarburilor injectate.

— Realizarea unor suprafețe corespunzătoare pentru transmiterea căldurii — prin convecții și radiații — din aceste zone supraîncălzite, hidrocarburilor injectate, favorizată de viteze și turbulență corespunzătoare, pentru ca un număr cît mai mare de molecule aflate în reacție să atingă nivelul de energie de activare a „procesului de germinație".

În cazul cînd nu se transmite sistemului de reacție energia necesară formării germenilor în cantitate corespunzătoare, majoritatea compușilor intermediari urmează procesul descompunerii pe suprafață — proces cu o probabilitate termodinamică mult mai ridicată — generînd particulele de negru de fum grosiere cu diametre mari.

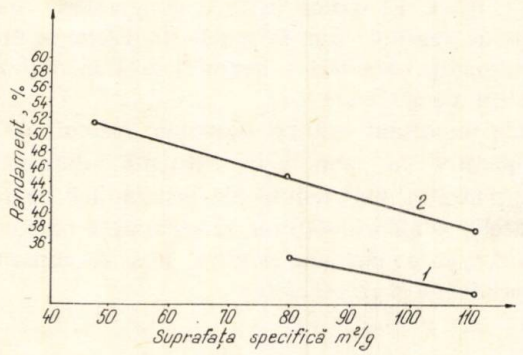


Fig. 8. Randamentele de transformare în negru de fum în funcție de suprafața specifică a produsului finit în condițiile aceleiași materii prime:
1 — procedeu existent; *2* — procedeu nou.

Aceste considerații teoretice, atît cu privire la selecționarea materiilor prime, cît și cu caracter tehnologic și constructiv, au stat la baza elaborării unor noi tehnologii pentru fabricarea negrului de fum de tip HAF, ISAF și FEF.

Aceste tehnologii se disting prin randamente superioare și productivități sporite. Figura 8 indică, comparativ cu procedeul existent, variația randamentului de transformare în funcție de suprafața specifică a negrului de fum obținut.

Caracteristicile fizico-chimice ale produselor obținute în comparație cu produsele tehnologiei existente în țară și străinătate sînt prezentate în tabela 2.

Tabela 2

Nr. crt.	Denumirea	Rebonex, H	HAF exp.	FEF exp.	Corax A RFG
1	Diametrul mediu aritmetic, Å	310	305,15	404,92	400
2	Diametrul mediu superficial, Å	395	392,15	427,19	510
3	Suprafața specifică EM, m^2/g	85	82	75	64
4	Suprafața specifică absorbție fenol, m^2/g	80	80	49	42*
5	Adsorbție iod, mg/g	87	87	46,3	46
6	Absorbție ulei, $cm^3/100\,g$	135	140	142	—
7	Indice nigrometric, °Cabot	95	94,5	96	100
8	Extract acetonic, %	0,5	0,4	0,4	0,2
9	Cenușă, %	0,1	0,2	0,2	0,3
10	Reziduu pe sită 15 600 ochiuri/cm^2 %	0,05	0,05	0,05	0,02
11	Umiditate, %	0,1	0,15	0,18	2

* Metoda BET.

Curba de distribuție a particulelor în funcție de diametre este de tipul clopotului lui Gauss, cu valori reproductibile (fig. 9 și 10). În condițiile unor regimuri tehnologice la care rezultă un debit de gaze de reacție sub valoarea de 2 900 Nm^3/h gaze uscate, se obține curba cu două maxime caracteristice condițiilor de reacție (fig. 11).

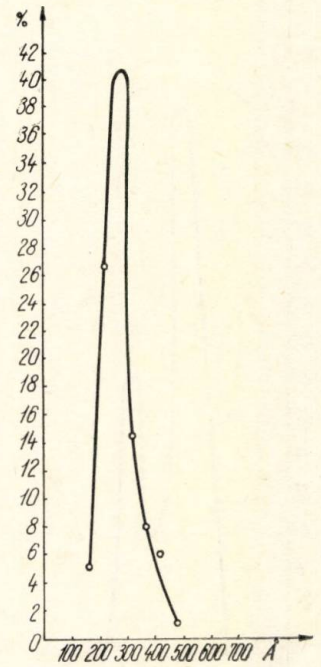


Fig. 9. Curba de distribuție în funcție de diametrul particulelor produsului de tip HAF; (dn = 313,32 Å; da = 335,59 Å; S_{EM} = 96,12 m^2/g).

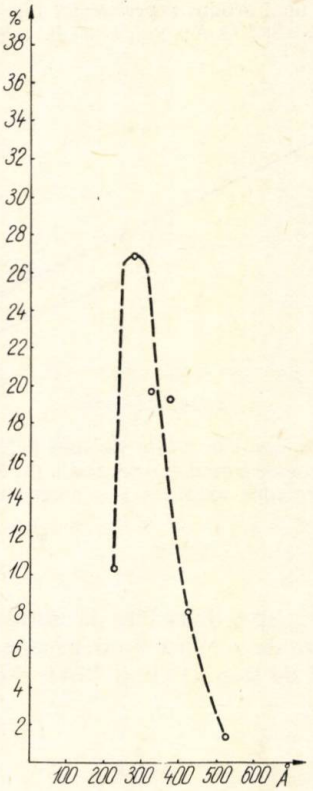


Fig. 10. Curba de distribuție în funcție de diametrul particulelor produsului de tip FEF; (dn = 368,56 Å; da = 405,03 Å; S_{EM} = 79,64 m^2/g).

Noile procedee se disting printr-o flexibilitate tehnologică deosebită, permițînd obținerea pe aceeași instalație — în condiții economice favorabile — a unei game largi de produse de la aproximativ 40 pînă la

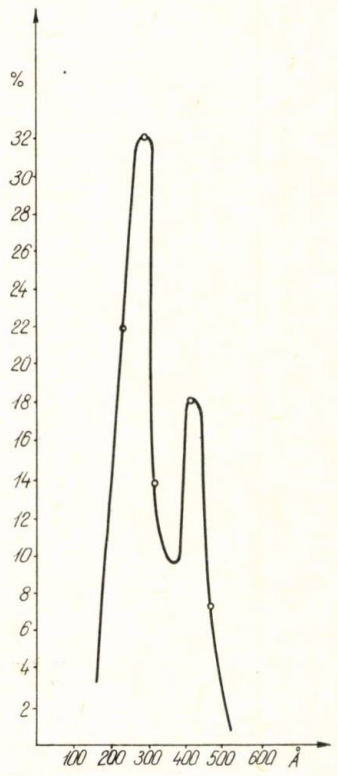


Fig. 11. Curba de distribuție în funcție de diametrul particulelor unui produs experimental ($dn = 350{,}78$ Å; $da = 387{,}33$ Å; $S_{EM} = 83{,}28$ m²/g).

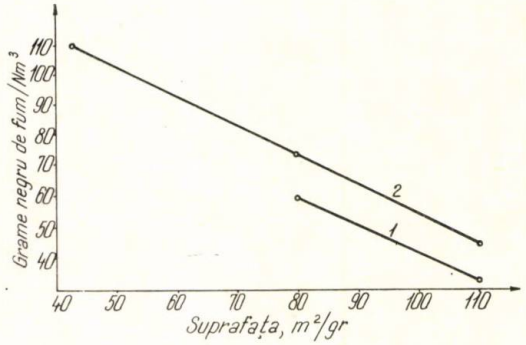


Fig. 12. Conținutul de negru de fum în gazele de reacție în funcție de suprafața specifică a produsului finit: *1* — procedeu existent; *2* — procedeu nou.

peste 100 m²/g, spre deosebire de instalația existentă, al cărei spectru de produse nu depășește limitele tipurilor negrului de fum HAF și ISAF (80—110 m²/g).

Specific noilor tehnologii este caracterul lor intensiv. Figura 12 indică în mod comparativ concentrația de negru de fum în gazele de reacție în funcție de suprafața specifică a negrului de fum obținut în condiții determinate.

Ca important avantaj economic rezultă, de aici, comparativ cu tehnologia existentă, dimensiunile corespunzător mai reduse ale instalațiilor de răcire a gazelor și ale instalațiilor de separare a negrului de fum din gaze: cicloane și filtre, față de capacitatea de producție a reactoarelor.

Concluzii

1. Materiile prime utilizate la fabricarea negrului de fum determină, prin conținutul lor în hidrocarburi aromatice, caracteristicile fizico-chimice ale produsului finit și indicatorii tehnico-economici ai procesului de fabricație.

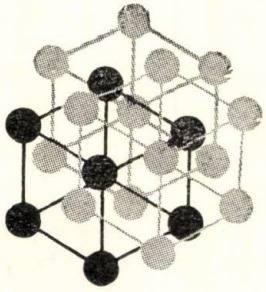
2. Prin variația prețului de cost, ca o rezultantă a variației capacității instalației și a prețului de achiziție a materiilor prime în funcție de raportul atomic H/C al hidrocarburilor lichide, se poate stabili un amestec optim din punct de vedere economic, care să asigure funcționarea instalației în condițiile economice cele mai avantajoase.

3. Au fost elaborate noi tehnologii și instalații pentru fabricarea negrului de fum de tip HAF, ISAF și FEF, care se disting prin randamente superioare, productivități sporite și printr-o flexibilitate tehnologică deosebită.

4. Specific noilor tehnologii este caracterul lor intensiv, pus în evidență printr-un conținut ridicat de negru de fum în gazele de reacție.

Bibliografie

1. Kölbel; H.; Möller, K.H. În: Erdöl undKohle, nr. 2, 1964, p. 83-88.
2. Rummel, K. În: Arch. Eisenhütten, nr. 10, 1961, p. 489.
3. Tesner, P. A. VII. Symposium on Combustion, Butterworth Publish, 1958, p. 546—553.
4. Stokes, C.A. În: Inst. Euel, 1951, 24, p. 90.
5. Grisdale, R.O. În: J. Appl. Phys. 24, 1953, p. 1 082.
6. Schweitzer, H. În: Rubber World, **134**, 1956, p. 955.
7. Frawis, W. În: Rubber and Plastics Age, **134**, 1956, p. 855.
8. Surovikin, Tessner. Gazovaia Promîslennost, nr. 5, 1965, p. 44—50,
9. Bonnier, J.M., Gaudemaris, G. Institut Français du petrole, 1962, nr. 6, p. 7. 1016-1045.
10. Matsen, F.A. În: J. Chem. Phys, **78**, 1956, p. 119.
11. Donnet, J.B. În: C.R. **256**, 1963, p. 5 340.
12. Donnet, J.B. În: Rev. Gen. Caoutchouc, **41**, 1964, p. 407.
13. Tessner, P. A. În: Gazovaia Promîslennost, nr. 2, 1960.



Fr. A. Gothard

SINTEZA ŞI APLICAŢIILE UNOR SITE MOLECULARE. X.

CURGEREA FLUIDELOR PRIN PATURI DE SITE MOLECULARE GRANULATE

Sitele moleculare de 4 Å fabricate în România [2, 3, 4] au fost aplicate prima dată la scară industrială în procese de uscare înaintată a gazelor şi lichidelor [5, 6, 7] înlocuind alţi sorbenţi, mai ales alumina, în instalaţii existente, fără modificarea esenţială a instalaţiilor respective. Atît în asemenea cazuri, cît mai ales la proiectarea instalaţiilor noi pentru utilizarea sitelor moleculare este necesar să se cunoască date cît mai complete asupra căderii de presiune şi să se cunoască vitezele maxime ale curenţilor ascendenţi, pentru a se evita antrenările de sorbent care pot apărea, în special, în perioadele de trecere dintre diferitele faze ale ciclului de adsorbţie.

Literatura de specialitate cuprinde în acest domeniu puţine informaţii asupra unor tipuri de sorbenţi produse de firme străine, date care nu permit generalizări pentru paturi granulare de zeoliţi sintetici. Extinderea aplicaţiilor sitelor moleculare fabricate pe baza brevetelor proprii [2, 3, 12] a determinat continuarea cercetărilor proprietăţilor acestor site moleculare [9, 10, 11] în direcţia studiului curgerii fluidelor prin paturi de site moleculare granulate produse în ţară, comparativ cu sorbenţi de altă provenienţă mai mult utilizaţi în industria noastră chimică.

Determinările de cădere de presiune şi viteză minimă de fluidizare s-au făcut cu aer şi apă într-o coloană cu diametrul interior de 50 mm, în care înălţimea patului de sorbent a fost de 250 mm, deci la un raport între înălţimea şi diametrul coloanei de 5, valoare apropiată de cea utilizată în majoritatea aplicaţiilor industriale. Raportul dintre diametrul coloanei şi cel al granulelor a fost în toate cazurile mai mare de 10. Toate determinările au fost făcute cu curenţi în sens ascendent, acoperind un domeniu al vitezelor volumare de la 0 la aproximativ 11 000 l/l.h.

Căderea de presiune a fost determinată cu ajutorul unui manometru diferenţial cu apă în cazul în care s-a trecut aer prin coloană şi cu mercur în cazurile în care s-a lucrat cu apă. Debitele de aer au fost măsurate cu ajutorul unor gazometre în perioade în care debitul şi căderea de presiune a fost constante.

Volumul liber specific a fost calculat din volumul de apă necesar acoperirii unui volum dat de granule preumectate, pentru a evita erorile ce pot proveni din intrarea apei în interiorul granulelor. Suprafaţa specifică a fost calculată din suprafaţa medie a granulelor măsurată pe 20—50 de granule obţinute din probe de 1—2 kg prin metoda sferturilor şi numărul de granule din 200—500 ml. Caracteristicile principale ale sorbenţilor studiaţi sînt prezentate în tabela 1.

Rezultatele determinărilor de cădere de presiune sînt reprezentate în coordonate log Δp—log w_g^0, respectiv log w_l^0, în figura 1. Vitezele sînt raportate în această reprezentare la întreaga arie a secţiunii transversale a coloanei.

Pentru generalizarea datelor experimentale, s-a apelat la ecuaţia generală [1]:

$$\Delta p = f_g \cdot \gamma_g \frac{w_g^2}{2g} \cdot \frac{a}{F^3} \qquad (1)$$

unde:

$$f_g = \frac{n}{Re_g^m} \quad \text{şi} \quad Re_g = \frac{4 \cdot w_g \cdot \gamma_g}{a \cdot \mu_g} \qquad (2)$$

În cazul determinărilor cu apă, f_g, γ_g, w_g, Re_g şi μ_g se înlocuiesc cu f_l, γ_l, w_l, R_{el} şi μ_l respectiv.

Folosind dreptele trasate între punctele experimentale din figura 1, s-au calculat valorile constantelor n şi ale exponentului m al criteriului Reynolds pentru cele două domenii de curgere, care se disting pe figură. Valorile obţinute şi valorile aproximative

Tabela 1

CARACTERISTICILE PRINCIPALE ALE SORBENŢILOR STUDIAŢI

Sorbentul	Forma	Diametrul, mm	Greutatea specifică, kg/m³	Suprafaţa specifică, m²/m³	Volumul specific, m³/m³
Site moleculare LINDE—4A	peleţi	3,5	765	1090	0,450
Alumina Péchiney	sfere	5,0	870	680	0,420
Site moleculare SMP1—4A	peleţi	1,5	1100	1890	0,435
Site moleculare SMP2—4A*	peleţi	2,0	580	1500	0,480

* Sarjă-pilot produsă la Institutul PETROCHIM—Ploieşti.

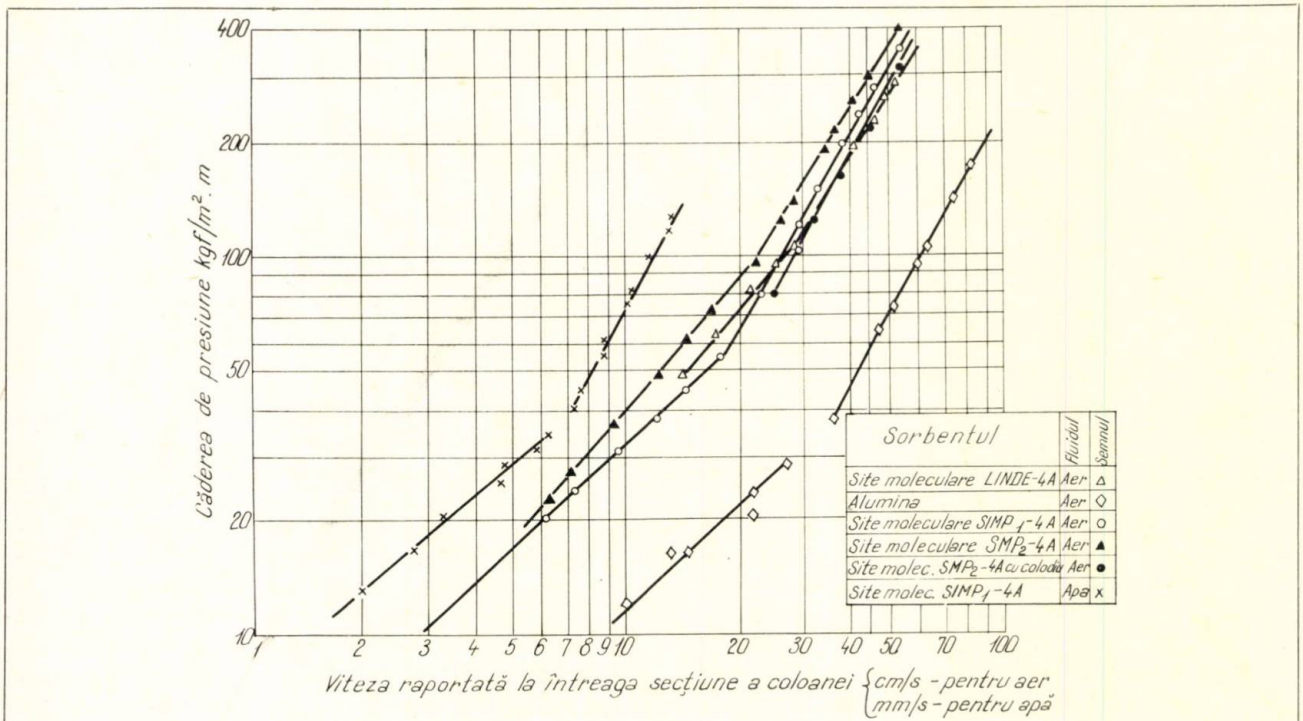


Fig. 1. Variația căderii de presiune cu viteza fluidului prin coloane de sorbenți granulați.

ale criteriului Reynolds corespunzătoare limitei superioare a domeniului laminar, Re_g^* sînt redate în tabela 2.

Tabela 2

PARAMETRII COEFICIENTULUI DE FRECARE ȘI Re_g^* ÎN CAZUL SORBENȚILOR STUDIAȚI

Sorbentul	Domeniul curgerii				Re_g^*
	laminare		turbulente		
	m	n	m	n	
Site moleculare LINDE—4A	1,0	60	0,25	1,22	100
Alumina Péchiney	1,0	32	0,27	0,42	300
Site moleculare SMP1—4A	1,1	13,7	0,25	0,70	80
Site moleculare SMP2—4A	1,0	45	0,25	1,55	80

Se constată că datele experimentale duc la valori pentru exponenții criteriului Reynolds apropiate de prevederile teoriei atît pentru curgerea laminară, cît și pentru cea turbulentă. Punctele experimentale se apropie în diagrama log Δp—log w^0 de forma unor drepte. Singurele abateri mai mari apar în cazul aluminei, care prezintă și abaterile cele mai mari ale mărimii caracteristice, diametrul granulelor, în jurul valorii medii utilizate în calculul suprafeței specifice.

Sorbenții studiați se disting prin porozități macroscopice vizibil diferite, care derivă din modul de granulare. Pentru a cunoaște modul în care porozitatea macroscopică externă intervine în expresia coeficientului de frecare f_g, (2), s-au făcut determinări de cădere, de presiune, paralel cu site moleculare SMP1—4 A și SMP2—4A, acoperite cu o peliculă foarte subțire de colodiu, care conferă granulelor o suprafață exterioară netedă, fără a modifica valorile caracteristicilor din tabela 1.

Rezultatele obținute în cazul sitelor moleculare SMP2—4A sînt reprezentate în figura 1. În cazul sitelor moleculare SMP1—4A, rezultatele obținute după acoperirea granulelor cu colodiu se suprapun practic peste cele obținute fără acoperire. Rugozitatea determinată de prezența macroporilor externi mari în cazul sitei moleculare SMP2—4A determină o creștere a căderii de presiune de aproximativ 10—15% în domeniul turbulent, și suprimarea macroporozității externe duce la o micșorare a constantei coeficientului de frecare de la 1,55 la 1,40.

Se constată că domeniul de utilizare a sitelor moleculare în procesele de separare a gazelor se află, în general, în domeniul curgerii laminare, care se extinde pînă la viteze volumare de aproximativ 1 000 1/1.h, iar în unele aplicații [6] operația de regenerare are loc în condițiile curgerii turbulente.

Deși, în general, din motive practice, nu se depășesc în cazul curenților ascendenți viteze de 0,5—0,6 m/s, viteza de fluidizare trebuie cunoscută pentru a preîntîmpina antrenarea granulelor de sorbent, în special, în perioadele de trecere de la operația de adsorbție la regenerare și invers. Trecerea de la un regim de presiune la altul sau deschiderea bruscă a ventilelor poate duce la antrenarea parțială sau totală a patului de sorbent cu atît mai repede cu cît granulele acestuia sînt mai mici, provocînd însemnate deranjamente ale procesului. Din acest motiv s-a determinat viteza începutului de fluidizare a granulelor sitelor moleculare SMP1—4A, avînd granulele cele mai mici. Aceasta se află între 0,6 și 0,8 m/s și depinde mult de modul de încărcare a granulelor în coloană. Se constată, de asemenea, că dacă a apărut o dată un fenomen de început de fluidizare într-o

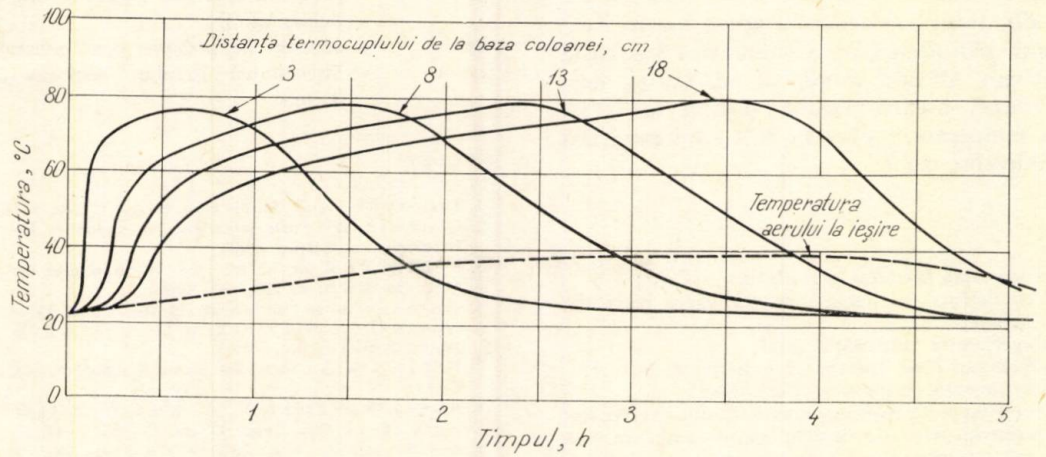


Fig. 2. Variația temperaturilor cu timpul la diferite nivele ale coloanei de uscare a aerului cu site moleculare SMP-2—4 A și a temperaturii aerului la ieșirea din coloană (viteza liniară 5 m/s.).

asemenea coloană, aceasta provoacă o rearanjare a granulelor sub o formă care opune o rezistență mărită gazului, cu 10—20% față de modul de aranjare inițial realizat prin turnarea granulelor în coloană.

Rezultatele determinărilor de cădere de presiune prin sorbentul SMP1—4A cu apă în curent ascendent sînt reprezentate, de asemenea, în figura 1. Datele experimentale pot fi corelate cu ajutorul ecuațiilor (1) și (2), în care în domeniul curgerii laminare $m = 1{,}0$ $n = 17{,}5$ cu $Re_l = 30$, iar pentru domeniul curgerii turbulente $m = 0{,}25$ și $n = 1{,}3$.

Adsorbția gazelor și mai ales a apei este însoțită de un efect termic, care, în cazul uscării gazelor cu ajutorul sitelor moleculare nu poate fi neglijat și se datorește atît căldurii de adsorbție mai mari, ca în cazul altor sorbenți, cît și vitezei mari de adsorbție, consecințe ale structurii zeolitice [7]. Avînd în vedere că în coloanele de uscare a gazelor cu site moleculare se constată creșteri de temperatură de 50—60°C, care pot modifica vitezele și valorile parametrilor ecuației (1), s-a examinat în ce măsură degajarea căldurii de absorbție modifică rezistența hidrodinamică a patului de sorbent și, în general, concluziile studiului de față.

În acest scop s-au repetat determinările de cădere de presiune atît în domeniul curgerii laminare, cît și al celei turbulente cu sita molaculară SMP2—4A după activarea acesteia la 400°C timp de două ore. În coloana descrisă au fost fixate patru termocupluri în poziție axială, la distanța de 3, 8, 13 și 18 cm de fundul coloanei și un termometru la ieșirea aerului din partea superioară a coloanei. Variația în timp a temperaturilor în aceste puncte de măsurare într-una din determinările făcute, folosind aer saturat cu umiditate la temperatura de 20°C, este reprezentată în figura 2. S-a lucrat cu viteza liniară de 5 cm/s, deci în domeniul curgerii laminare.

Cu toate că temperatura patului atinge maxime de 75 pînă la 80°C, temperatura la ieșirea din coloană nu crește mai mult de 7—12°C, ceea ce nu provoacă dilatarea aerului și modificarea caracteristicilor fizice în măsură să influențeze căderea de presiune. Se constată, într-adevăr, că, menținînd constantă viteza de trecere a aerului, căderea de presiune nu variază în cursul operației de uscare a aerului saturat mai mult de 7% față de valoarea inițială, ceea ce se află în limita erorilor experimentale. Acest fenomen se datorește valorii mici a coeficientului de transfer termic, de la granule la aerul uscat, și de aceea aerul nu poate prelua decît o mică parte a căldurii de adsorbție degajată în zona de transfer de masă. Restul căldurii contribuie la creșterea temperaturii granulelor și este îndepărtată din coloană după saturarea sorbentului cu umiditate în perioada de răcire. Rezultate similare se obțin și în domeniul curgerii turbulente, în care, deși coeficientul de transfer termic este mai mare și zona de transfer de masă mai lungă, datorită vitezei mai mari a aerului, creșterea de temperatură a aerului este mai mică decît în domeniul curgerii laminare.

Degajarea căldurii de adsorbție în procesul de uscare a aerului cu site moleculare de 4 Å duce, deci, la încălzirea patului de sorbent la 75—80°C, fără să influențeze practic valoarea căderii de presiune prin coloană.

Concluzii

1. S-a determinat variația căderii de presiune prin coloane de sorbenți utilizați și în curs de asimilare în industria chimică, stabilind parametrii ecuației coeficientului de frecare pentru domeniul curgerii laminare și curgerii turbulente, ca și limita superioară a criteriului Reynolds pentru curgerea laminară și vitezele maxime admisibile pentru trecerea gazelor și lichidelor în sens ascendent, în cazul sitelor moleculare produse în țară.

2. Macroporozitatea externă a sitelor moleculare SMP2—4A din soluții mărește cu aproximativ 10—15% rezistența hidrodinamică a coloanelor încărcate cu acest sorbent. Efectul termic al adsorbției, deși produce în cazul uscării aerului saturat la 20°C, o creștere a temperaturii pînă la 80°C, nu modifică rezistența hidrodinamică.

Notații

a — suprafața specifică a granulelor, m^2/m^3;
f_g, f_l — coeficienți de frecare pentru gaze, respectiv, lichide;
g — accelerația gravității, m/s^2;
F — volumul liber specific al granulelor, m^3/m^3;
m — exponentul criteriului Reynolds;
n — constante în expresia coeficientului de frecare;
Re_g, Re_l — criteriul Reynolds pentru paturi granulare, calculat pentru gaze, respectiv pentru lichide;
Re_g^*, Re_l — valori-limită ale Re, Re_l pentru curgerea laminară;
w_g, w_l — vitezele gazului, respectiv lichidului pe secțiunea liberă, m/s;
w_g^0, w_l^0 — vitezele raportate la întreaga secțiune a coloanei, m/s;
γ_g, γ_l — greutatea specifică a gazului, respectiv a lichidului, kg/m^3;
Δp — căderea de presiune prin coloană, $kgf/m^2.m$;
μg, μ_l — viscozitatea gazului, respectiv a lichidului, kg/m.s.

Bibliografie

1. Javoronkov, N. M. În: Him. Prom., 9, 1948, p. 16.
2. Gothard, F. Sitele moleculare în Republica Socialistă România Bucureşti, Ed. tehnică, 1967.
3. ***Brevet R.S.R. nr. 42710, 1963; brevet francez nr. 1387304, 1965,
4. ***Brevet R.S.R. nr. **50**, 163, 1967.
5. Gothard, F. şi Cerbu, A. În: Rev. Chim., **18**, nr. 4, 1967, p. 223.
6. Gothard, F. Olariu, V. şi Iliescu, Gh. În: Petrol şi Gaze. **18**, nr. 8, 1967, p. 436—439.
7. Hersh, Ch, K. Molecular Sieves. Reinhold Publ. Corp., New Iork 1961.
8. Russu, R., Petruc, F., Grozea, C., Filotti, Tr. şi Gothard, F. În: Rev. Chim. **17**, nr. 1, 1966, p. 16.
9. Gothard, F., Grozea, C., Russu, R., Dragomirescu, Th., Katz, S., Bîrea, M. şi Popescu, S. În: Rev. Chim. **18**, nr. 6, 1967, p. 352—354.
10. Gothard, F. Minea, I. şi Russu, R. Lucrări efectuate în Institutul PETROCHIM—Ploieşti, 1962—1963, p. 101—112.
11. Gothard, F. Georgescu, A. şi Rafiroiu, Gh. În: Analele ştiinţifice ale univ. Al. I. Cuza, Iaşi, Sect. I. c. Chimie, **XII**, fasc. 2, 1966.
12. ***Brevet R.S.R. nr. 50 966, 1967.

ANUNŢ

În anul 1970, Centrul de Documentare al Industriei Chimice şi Petroliere editează seria „Metode fizice de analiză în chimia analitică".

Lucrarea cuprinde şase volume care tratează, în ordine, următoarele probleme:

Vol. I. — Fotometria în flacără
— Spectrofotometria de absorbţie atomică
— Analiza prin fluorescenţă
— Metode termice de analiză
Vol. II — Potenţiometria
— Conductometria
Polarografia
— Culonometria
— Cronopotenţiometria
Vol. III — Spectroscopia de emisie
— Spectroscopia de absorbţie
Vol. IV — Spectroscopia de masă
— Metode cromatografice
Vol. V — Utilizarea razelor X în chimia analitică
— Metode radiometrice de analiză
Vol. VI — Metode magnetice de analiză
— Statistica analizelor chimice
— Automatizarea în chimia analitică

Costul unui abonament pentru întreprinderi şi instituţii este 240 lei; costul abonamentului individual pentru întreaga serie este 30 lei.

Lucrarea va fi livrată numai pe bază de comandă fermă cu plata în contul de virament 60010114 BNRSR Filiala Sector 1 Bucureşti.

E. Grünwald

Influența curentului reversibil la formarea luciului și asupra capacității de dispersie a electroliților acizi de cuprare și nichelare conținînd adaosuri de luciu speciale

Obținerea directă a acoperirilor galvanice cu luciu are o mare importanță practică. De asemenea, prezintă și un interes teoretic, prin acțiunea de formare a luciului datorită substanțelor organice, prin cercetarea mecanismului cristalizării electrolitice, în urma căreia metalul care se depune pe catod are o suprafață cu luciu de oglindă.

Pe scară largă se folosesc adaosuri pentru luciu la nichelare. De asemenea, există un număr mare de lucrări privind cuprarea, zincarea, cadmierea, cositorirea cu luciu.

Date recente ne informează asupra folosirii unor combinații complexe organice de cobalt și crom ca adaosuri de luciu atît în băi galvanice acide, cît și în băi alcaline [1—7].

În prezent nu există date suficiente pentru stabilirea univocă a problemei mecanismului formării depunerilor electrolitice cu luciu. Există însă mai multe date, care indică, faptul că, la formarea depunerilor metalice cu luciu, rolul conducător îl are pelicula catodică, care asigură viteza maximă de formare a centrelor de cristalizare și viteza mare de frînare a creșterii germenilor de cristale formați [8].

Probabil există o lege comună printre legile formării depunerilor galvanice cu luciu și dizolvarea anodică a metalelor în condițiile lustruirii electrolitice, cînd suprafața anodului care se dizolvă, rămîne cu luciul de oglindă [9].

În această lucrare s-a cercetat influența unor complecși organici de cobalt asupra formării luciului în băile acide de cuprare și nichelare, concomitent cu influența curentului reversibil asupra regimului de electroliză, a calității depunerii și a capacității de dispersie a electroliților.

Partea experimentală

S-a efectuat încercarea următoarelor substanțe complexe ca adaosuri de luciu:

I. (Co ec (dipiridil)) acetat;
II. (Co ec (dimetilamină)$_2$) acetat;
III. (Co ec (anilină)$_2$) acetat;
IV. (Co ec (etilendiamină)) acetat;
V. (Co ec (β-picolină)$_2$) acetat;
VI. (Co ec (benzilamină)$_2$) acetat;
VII. (Co ec (*m*-toluidină)$_2$) acetat.

În substanțele enumerate, „ec" reprezintă: etilendiimino-bis-acetilacetonă. În continuare, adaosurile vor fi notate cu cifrele romane de la I la VII.

1. *Nichelare*

Electrolitul de bază a avut următoarea compoziție:

Sulfat de nichel	300 g/l;
Clorură de sodiu	30 g/l;
Acid boric	35 g/l;
Zaharină sodică	5 g/l.

Zaharina se introduce în electrolit ca adaos primar de luciu, care asigură depunerii un aspect mai uniform și la concentrații mai ridicate ale adaosurilor de luciu secundare (adaosurile I—VII).

Examinarea efectului substanțelor complexe asupra formării luciului a fost efectuată cu ajutorul celulei Hull [10].

Verificarea capacității de dispersie a electroliților se efectuează pe baza metodei lui Heyes [11], conform căreia în celula Hull se întrebuințează un catod divizat în șapte părți egale, așa cum reiese și din figura 1.

În spatele fiecărui electrod divizat este conectată cîte o rezistență de 0,1 ohm. Această rezistență este neglijabilă în raport cu rezistența electrolitului. Conectînd acestor rezistențe de 0,1 ohm în paralele un voltmetru cu o rezistență exterioară mult mai mare, curentul aplicat celulei nu se va modifica prin trecerea circuitului. Astfel, este posibilă obținerea distribuției curenților parțiali prin măsurarea scăderii de tensiune pe rezistențele situate în spatele catozilor divizați. Curentul total care străbate tot sistemul se măsoară pe galvanometrul A.

Măsurînd grosimea straturilor metalice depuse pe toți cei șapte catozi parțiali cu metodele bine cunoscute, se poate obține capacitatea de dispersie a

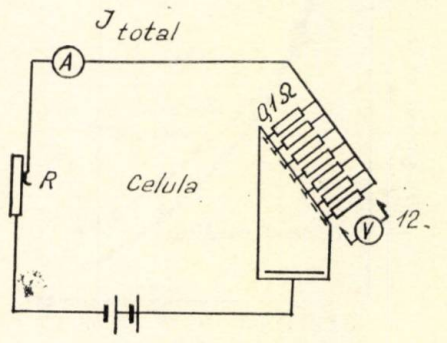


Fig. 1. Schema unei celule Hull pentru determinarea capacității de dispersie cu catozi divizați:
A — galvanometru; *R* — rezistență reglabilă; *V* — voltmetru.

electrolitului începînd de la zona densităților ridicate de curent pînă la zona densităților de curent minime.

Pentru determinarea gradului de luciu al acoperirilor s-a folosit metoda fizică pentru reflexie conform STAS 7294—65, conform căreia pe suprafața supusă determinării se reflectă o inscripție de pe un etalon.

Aprecierea gradului de luciu se face ținînd seama de distanța A a piesei față de etalon și de claritatea reflexiei conform unei tabele.

Tabela 1 conține datele obținute asupra formării luciului la adăugarea substanțelor complexe și la folosirea curentului reversibil. Notarea diferitelor apariții pe placa catodică se realizează cu semnele convenționale cunoscute [12].

Din datele obținute reiese că, în condițiile inversării polarității curentului, depunerile sînt de o calitate superioară față de depunerile obținute numai cu curent continuu. Acest fapt reiese și după măsurarea capacității de dispersie a electrolitului de nichelare, în cazul depunerilor obținute cu adaosurile de luciu II, V, VI, VII (fig. 2—5).

Parametrii de lucru au fost identici cu condițiile de lucru aplicate la seria experimentărilor anterioare.

La inversarea polarității curentului, capacitatea de dispersie crește în toate cazurile, mai ales în zona densităților de curent scăzute. Agitarea electrolitului în timpul inversării periodice a curentului permite folosirea unor densități de curent mai ridicate ceea ce accelerează procesul de depunere și mărește zona depunerilor de bună calitate.

În continuare, s-au efectuat încercări pentru determinarea porozității depunerilor de nichel atît în cazul curentului continuu, cît și la utilizarea curentului polarizat.

Pentru acest scop, epruvetele din tablă de alamă cu dimensiunea de $50 \times 50 \times 0{,}3$ mm, lustruite la un luciu intens, au fost acoperite în ambele cazuri cu straturi de nichel, avînd grosimi de la 2 pînă la 18 μm. Pentru depunere, s-au întrebuințat electroliți de nichelare, cu compoziția de bază menționată și cu adaosu-

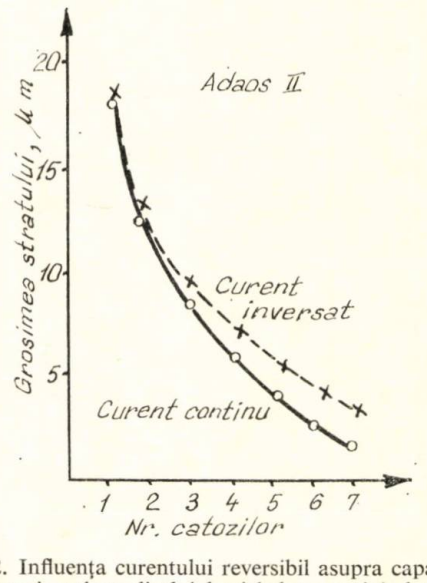


Fig. 2. Influența curentului reversibil asupra capacității de dispersie a electrolitului de nichelare conținînd adaosul de luciu II.

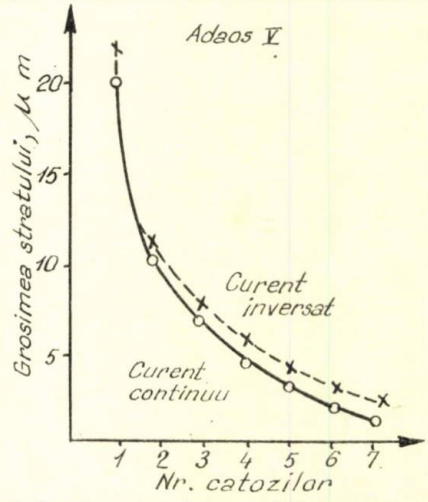


Fig. 3. Influența curentului reversibil asupra capacității de dispersie a electrolitului de nichelare conținînd adaosul de luciu V.

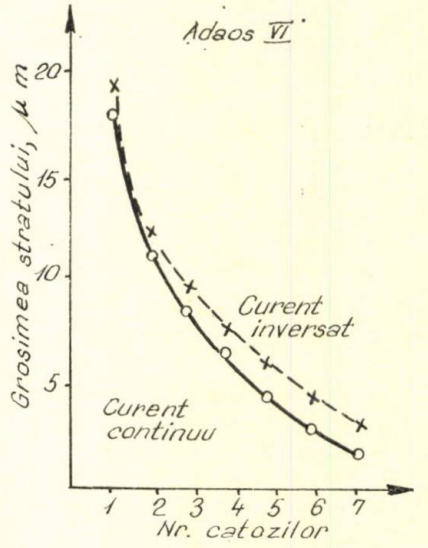


Fig. 4. Influența curentului reversibil asupra capacității de dispersie a electrolitului de nichelare conținînd adaosul de luciu VI.

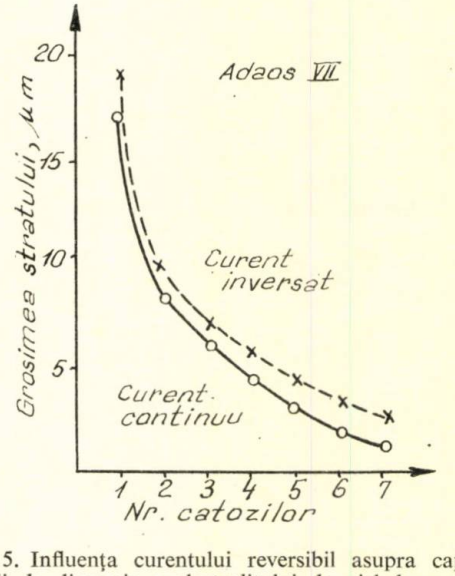


Fig. 5. Influența curentului reversibil asupra capacității de dispersie a electrolitului de nichelare conținînd adaosul de luciu VII.

Tabela 1

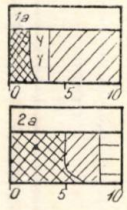
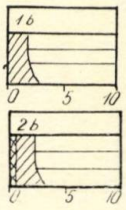
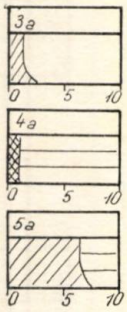
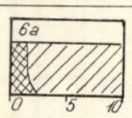
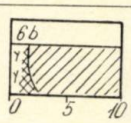
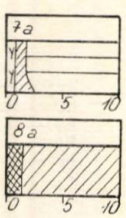
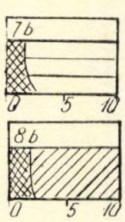
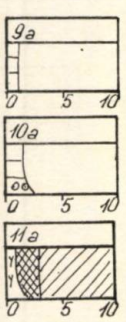
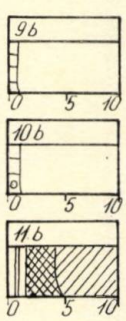
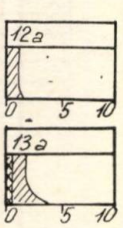
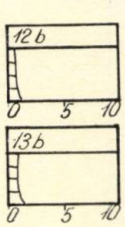
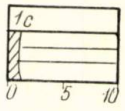
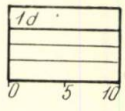
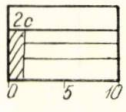
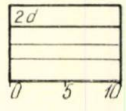
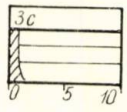
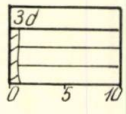
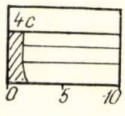
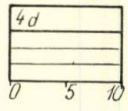
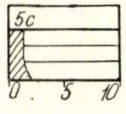
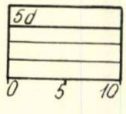
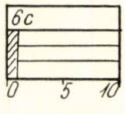
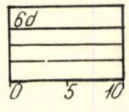
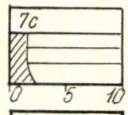
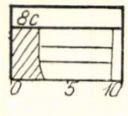
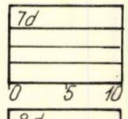
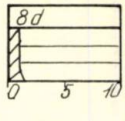
Nr. crt.	Adaos de luciu, g/l	Condiţiile de lucru în celula Hull	Perioada inversării polarităţii curentului, s	Aspectul catodului fără inversarea polarităţi curentului	Aspectul catodului după inversarea polarităţii curentului
1	I. 0,05 0,1			 Depunere de calitate inferioară	 Depuneri semilucioase
2	II. 0,02 0,05 0,1			 Luciu voalat Semilucios Mat	Luciu slab Semilucios Mat
3	III. 0,02 0,05 0,1	50°C 2 A 10 min	$t_c : t_a = 5 : 1$	Depuneri inutilizabile	Depuneri inutilizabile
4	IV. 0,02 0,05 0,1			 Mat Depuneri inutilizabile	 Mat Depuneri inutilizabile
5	V. 0,02 0,05 0,1			 Semilucios Mat	 Semilucios Mat
6	VI. 0,02 0,05 0,1			 Luciu slab Depuneri inutilizabile	 Lucios Depuneri inutilizabile
7	VII. 0,02 0,05 0,1			 Luciu slab Lucios	 Lucios Lucios

Tabela 2

Nr. crt.	Adaos de luciu, g/l	Condiţiile de lucru în celula Hull	Perioada inversării polarităţii curentului, s	Aspectul catodului fără inversarea polarităţii curentului	Aspectul catodului după inversarea polarităţii curentului
1	I. 0,02 0,05	20°C 1 A 5 min	$t_c : t_a = 7 : 1$	 Semilucios	 Semilucios
2	II. 0,02 0,05			 Semilucios	 Semilucios
3	III. 0,02 0,05			 Semilucios	 Semilucios
4	IV. 0,02 0,05			 Semilucios	 Semilucios
5	V. 0,02 0,05			 Semilucios	 Semilucios
6	VI. 0,02 0,05			 Semilucios	 Semilucios
7	VII. 0,02 0,05 0,1			 Semilucios  Semilucios	 Semilucios  Semilucios

rile de luciu II, V, VI, VII. Rezultatele determinărilor sînt redate în figurile 6—9, în care diagramele sînt construite pe baza dependenței densității porilor pe 1 cm² suprafață în raport cu grosimea stratului de nichel obținut pe epruvetele respective.

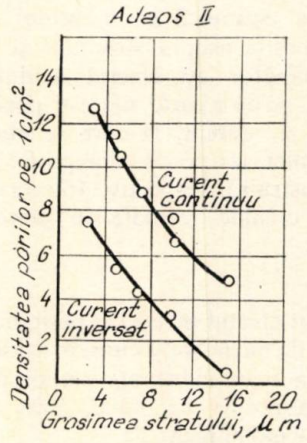


Fig. 6. Influența curentului reversibil asupra scăderii numărului porilor în stratul de nichel (adaos II).

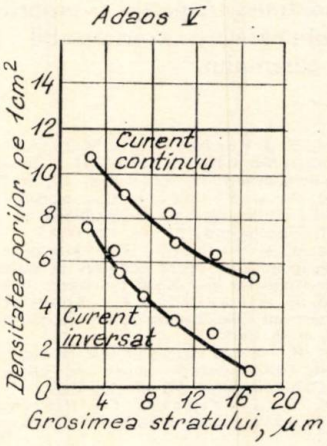


Fig. 7. Influența curentului reversibil asupra scăderii numărului porilor în stratul de nichel (adaos V).

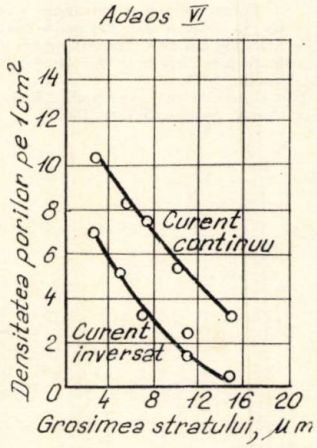


Fig. 8. Influența curentului reversibil asupra scăderii numărului porilor în stratul de nichel (adaos VI).

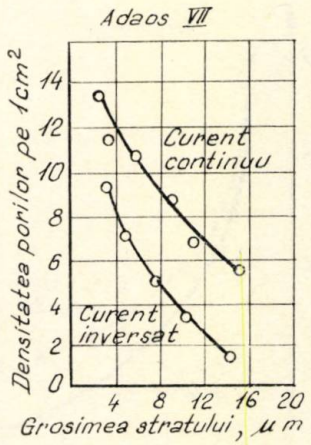


Fig. 9. Influența curentului reversibil asupra scăderii numărului porilor în stratul de nichel (adaos VII).

Din rezultatele obținute reiese, că densitatea porilor scade mult cu mărirea (îngroșarea) stratului de nichel și cu utilizarea curentului reversibil. Acest fenomen are o importanță deosebită la nichelarea oțelurilor, dacă acestea sînt acoperite pentru protecția lor contra coroziunii.

2. *Cuprare*

Electrolitul de bază pentru cuprarea acidă a avut următoarea compoziție:

Sulfat de cupru	225 g/l;
Acid sulfuric concentrat	75 g/l;
Clorură de sodiu	0,02 g/l.

Electrolitului i s-a adăugat în cantități de 0,02—0,3 g/l substanțele complexe I—VII. Este interesant de remarcat faptul că pînă la o cantitate de 0,05 g/l adaos, se obțin depuneri semilucioase, de la 3,5 A/dm² pînă la densități de curent foarte scăzute, aplicînd celulei Hull o intensitate totală de curent de 1 A. Dacă intensitatea totală aplicată celulei este de 2 A, se obțin depuneri semilucioase de la 5,2 A/dm² pînă la valori scăzute. Acest fenomen se poate observa și în cazul aplicării curentului polarizat, însă acum domeniul densităților de curent utilizabile, respectiv aspectul semilucios al depunerii, crește pînă la valorile de 5,1 A/dm², în cazul unui curent total de 1 A, respectiv 7 A/dm², dacă curentul aplicat celulei este de 2 A.

În general, peste cantitatea de 0,1 g/l substanță complexă, aspectul depunerilor se înrăutățește, devenind mat, iar la densități de curent ridicate se formează depuneri întunecate, spongioase. Rezultatele sînt cuprinse în tabela 2.

Studiind în continuare capacitatea de dispersie a electrolitului atît la utilizarea curentului continuu, cît și la aplicarea curentului reversibil se constată o asemănare în alura curbelor obținute. În toate cazurile, capacitatea de dispersie crește la aplicarea inversării polarității curentului, într-o măsură mai mare, ca la electrolitul de nichelare studiat anterior. De

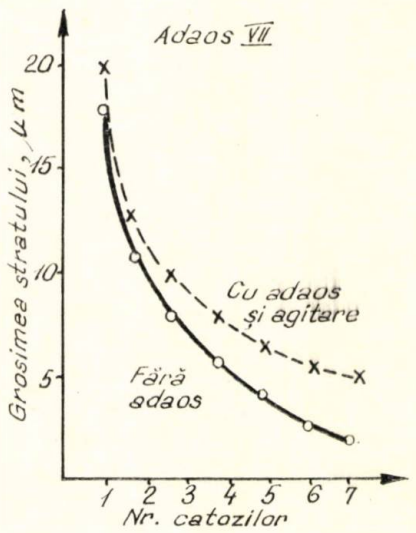


Fig. 10. Creşterea capacităţii de dispersie la folosirea curentului reversibil la cuprare acidă (adaos VII).

exemplu în cazul adaosului VII, capacitatea de dispersie se prezintă ca în figura 10.

Se cunoaşte faptul că în electroliţii acizi de cuprare curentul se distribuie neuniform pe suprafaţa catodică, întrucît, la mărirea densităţii de curent, potenţialul catodic creşte doar în mică măsură. Electroliţii de cupru fiind agitaţi, ceea ce reduce la zero polarizarea, distribuirea curentului şi, deci şi a metalului pe catod este şi mai puţin uniformă. Din acest punct de vedere, rolul adaosurilor (al coloizilor şi al substanţelor pentru formarea luciului), care pot totuşi să mărească într-o oarecare măsură polarizarea catodică în cazul folosirii agitării, este mai preţios decît din punctul de vedere al micşorării dimensiunilor granulelor.

Se consideră că o aciditate mare exercită o influenţă favorabilă asupra structurii depozitului. Cu cît aciditatea electrolitului este mai mare, cu atît limita densităţii de curent la care se obţin depozite cu granulaţie mică, este mai ridicată.

În legătură cu posibilitatea reacţionării complecşilor adăugaţi în electrolit cu sărurile metalelor grele şi cu acizii, probabil, că adaosul pentru obţinerea luciului nu este însăşi substanţa complexă, ci produsele ei de reacţie. Apariţia unor valori mici ale curentului-limită la introducerea simultană în soluţia de sulfat de cupru a substanţelor complexe şi a acidului sulfuric poate fi determinată de absorbirea pe suprafaţa catodului a unei pelicule compacte de adaos. La o anumită valoare a densităţii de curent, condiţiile de temperatură în stratul din jurul catodului se modifică şi devin favorabile pentru formarea unei pelicule, care asigură depunerea unor acoperiri lucioase sau semilucioase.

Inversarea periodică a curentului exercită o influenţă favorabilă asupra structurii şi luciului depunerii — asemănător cu efectul acidului sulfuric — prin aceea că, pe de o parte, măreşte posibilitatea măririi densităţii de curent, la care se obţin cristale cu dimensiuni mici, iar pe de altă parte, probabil prin efectul de lustruire, respectiv, frînarea creşterii germenilor de cristale formate în perioada anodică.

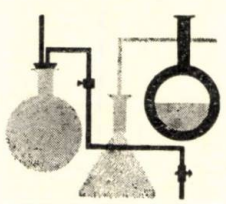
Concluzii

S-a studiat efectul inversării periodice a curentului la electroliţii de nichelare şi cuprare acidă, concomitent cu adăugarea unor substanţe complexe organice de cobalt, ca adaosuri de luciu, încă neîntîlnită în practica galvanotehnică.

S-a constatat că, în cazul ambilor electroliţi, unele din substanţele complexe au un efect pozitiv asupra formării luciului la electroliză cu ajutorul curentului continuu. Aspectul şi proprietăţile depozitelor se îmbunătăţesc considerabil la inversarea periodică a curentului.

Bibliografie

1. Grünwald, E. şi Varhelyi, Cs. Studii asupra folosirii combinaţiilor complexe cobalt (III) — şi crom (III) — aminice ca adaosuri de luciu în băile de nichelare. În: Rev. Chim., **14**, nr. 7, 1963.
2. Grünwald, E. şi Varhelyi, Cs. Kobalt (III) — und Chrom (III) — Komplexverbindungen als Glanzzusätze in cyanidischen Zinkbädern. În: Galvanotechnik, **57**, nr. 12, 1966.
3. Grünwald, E. şi Varhelyi, Cs. Use of complex cobalt (III) — ammine compounds as lustre additives in cadmium electroplating baths. În: Electroplating and Metal Finishing, **20**, nr. 4, 1967.
4. Grünwald, E. şi Varhelyi, Cs. Kobalt (III) — amin — Komplexverbindungen als Glanzzusätze in den Kobaltbädern. În: Metalloberfläche, **21**, nr. 2, 1967.
5. Grünwald, E. şi Varhelyi, Cs. Kobalt (III)-amin-Komplex verbindung als Glanzzusätze in sauren und alkalischen galvanischen Bädern. În: Galvanotechnik, **59**, nr. 10, 1968.
6. Grünwald, E. şi Varhelyi, Cs. Tetradentat Kobalt (III) — Chelate als Glanzzusätze in cyanidischen Goldbädern. In: Galvanotechnik, **60**, 1970.
7. Grünwald, E. Herstellung hochglänzender galvanischer Uberzüge aus einem Elektrolyt, die Saccharin und ein Kobalt (III)-amin Komplexverbindung enthält. În: Galvanotechnik, **60**, 1970.
8. Baimakov, I. V. Elektroliz v metallurghii. Metallurghizdat M, 1939.
9. Bataşev, K. P. Izvestia Kazanskovo filiala, AN SSR. Seria Kim. nauk, nr. 5, 1959.
10. Grünwald, E. Controlul băilor galvanice lucioase de nichel, cu ajutorul celulei Hull. În: Metalurgia, **21**, nr. 4, 1969.
11. Heyes, J. Die Messung der Metallverteilung bei galvanischen Bädern. În: Die Untersuchung galv. Bäder in der Hull-Zelle. Eugen G. Leuze Verlag. Saulgau/Württ., 1965.
12. Nohse, W. Die Untersuchung galvanischer Bäder in der Hull-Zelle Eugen G. Leuze Verlag. Saulgau/Württ, 1965.



D. Cojocaru

Utilizarea ecuațiilor de regresie pentru determinarea parametrilor optimi în obținerea insecticidului PINETOX

Datorită unor proprietăți deosebite, descrise în literatură, insecticidele fabricate pe bază de terpene clorurate au apărut și s-au menținut în practica agrotehnică încă de acum 20 de ani.

În urma cercetărilor la scară de laborator, ICECHIM a stabilit parametrii de bază ai procesului de fabricare a insecticidului Pinetox, bazat pe fotoclorurarea unei fracțiuni de terebentină.

În general, insecticidele clorurate pe bază de terpene au următoarele faze de fabricație:

— obținerea, prin distilare, a unei fracțiuni de terpene, mai bogată în α-pinen;

— clorurarea, în prezența radiațiilor ultraviolete, a fracțiuni de α-pinen astfel obținută;

— degazarea produsului, în vederea eliminării clorului și a acidului clorhidric din produsul obținut la clorurare.

Insecticidul obținut are aspectul unui lichid foarte vîscos, este de culoare galben-deschis, transparent și fără miros, cu conținut în clor între 67,5 și 69%.

În instalația-pilot, care funcționează la Combinatul chimic-Borzești, și are ca scop obținerea de date necesare proiectării instalației industriale, au fost efectuate o serie de experiențe, în vederea determinării valorilor parametrilor tehnologici optimi.

Considerente de natură tehnologică au dus la stabilirea unei perechi de parametrii, a căror variație s-a făcut simultan.

Stabilirea parametrilor optimi presupune realizarea unui echilibru al proprietăților pe criterii tehnologice, de fitotoxicitate etc., în vederea obținerii unui insecticid eficace contra dăunătorilor, cu un preț de cost minim și o productivitate maximă.

Obstacolul principal care apare la stabilirea unor parametri optimi la fabricarea unui produs ale cărui proprietăți, exprimate printr-un număr de indicatori măsurabili, se situează într-un domeniu optim, este următorul: ușoara modificare a valorii unui parametru poate influența considerabil caracteristicile produsului finit; această influență poate fi pozitivă pentru unele proprietăți și negativă pentru altele. Pentru a obține un echilibru optim (sau în cel mai rău caz acceptabil) ar fi necesar un număr imens de experimente, care să elucideze nu numai influența pe care o au valorile parametrilor asupra caracteristicilor produsului finit, dar și interdependența dintre acestea.

În rezolvarea unor astfel de probleme, tehnologul chimist, în vederea obținerii de rezultate concludente în timp cît mai scurt, recurge la crearea unui model statistic care să aproximeze suficient de precis (și acceptabil pentru proiectant) relațiile de dependență a caracteristicilor în funcție de valorile parametrilor [1].

După cum s-a menționat, cei doi parametri aleși (variabilele independente) au fost:

— debitul de pinen, l/h (x_1);

— debitul de clor, kg/h (x_2).

Caracteristicile produsului finit care au fost luate în considerație au fost:

— conținutul de clor în insecticid, % gr. (y_1);

— conținutul de clor în abgazele care părăsesc cloruratoarele, % vol. (y_2);

— productivitatea cloratoarelor, kg/24 h (y_3).

Analiza de regresie este o metodă statistică folosită pentru elaborarea unei relații cantitative între o variabilă dependentă și una sau mai multe variabile independente [1].

Pentru elaborarea unei relații numerice, procedeul utilizează valorile variabilelor obținute în cursul experimentărilor. Ecuația numerică, astfel elaborată, va exprima influența variabilelor independente (parametrii) asupra variabilei dependente a sistemului.

În cazul de față una din ecuațiile de regresie va exprima variația conținutului de clor al insecticidului funcție de debitele materiei prime. Întrucît legăturile teoretice între parametri și variabilele dependente nu sînt cunoscute, se presupune o funcție ipotetică, care însă să aproximeze cel mai bine datele care caracterizează procesul tehnologic respectiv.

Modelul matematic care va fi utilizat în exprimarea caracteristicilor y, rezultînd din variația valorilor parametrilor x_1 și x_2, are forma:

$$y = b_0 + b_1 x_1 + b_2 x_2 + b_{11} x_1^2 + b_{22} x_2^2 + b_{12} x_1 x_2 \quad (1)$$

ai cărui coeficienți b se calculează prin metoda celor mai mici pătrate.

Principiul acestei metode constă în reducerea la minimum a diferenței dintre valorile numerice ale variabilei dependente calculate cu ajutorul ecuației (1) și cele observate experimental. Valoarea funcției după aceste date experimentale fiind y_0, se definește eroarea E ca:

$$E = y_0 - y$$

Aceasta se calculează pentru oricare din valorile x_1 și x_2 care intervin în proces. Metoda celor mai mici pătrate stabilește [1] că cele mai bune valori pentru b_0, b_1, $b_2 \ldots b_{12}$ se obțin cînd pătratul sumei erorilor, adică:

$$\Sigma E^2 \text{ este minim.}$$

Acest minim se obține prin operații algebrice și anume prin derivarea parțială a pătratului sumei erorilor în raport cu fiecare coeficient și egalarea derivatei astfel obținute cu zero, procedeu dovedit statistic [4]. Astfel:

$$\Sigma E^2 = \Sigma(y_0 - b_0 - b_1 x_1 - b_2 x_2 - b_{11} x_1^2 - b_{22} x_2^2 - b_{12} x_1 x_2)^2$$

prin diferențiere față de b_0, de exemplu, se obține:

$$\frac{\mathrm{d}(\Sigma E^2)}{\mathrm{d}b_0} = \frac{\mathrm{d}[\Sigma(y_0 - b_0 - \ldots b_{12} x_1 x_2)^2]}{\mathrm{d}b_0} = \frac{\Sigma \mathrm{d}(y_0 - b_0 - \ldots b_{12} x_1 x_2)^2}{\mathrm{d}b_0} =$$

$$= -2\,\Sigma(y_0 - b_0 - b_1 x_1 - \ldots - b_{12} x_1 x_2)$$

Deoarece fiecare termen al sumei are același coeficient, diferențierea se poate face în interiorul semnului de sumă:

$$-2\,\Sigma(y_0 - b_0 - b_1 x_1 - \ldots b_{12} x_1 x_2) = 0$$

$$nb_0 + b_1 \sum_1^n x_1 + \ldots + b_{12} \sum_1^n x_1 x_2 = \sum_1^n y_0 \qquad (2)$$

unde n, este numărul total de date observate experimental.

În mod analog, diferențierea față de b_1 ne va da:

$$\frac{\mathrm{d}(\Sigma E^2)}{\mathrm{d}b_1} = \frac{\mathrm{d}[\Sigma(y_0 - b_0 - \ldots b_{12} x_1 x_2)^2]}{\mathrm{d}b_1} = \frac{\Sigma \mathrm{d}(y_0 - b_0 - b_1 x_1 \ldots b_{12} x_1 x_2)^2}{\mathrm{d}b_1} =$$

$$= -2x_1\,\Sigma(y_0 - b_0 - b_1 x_1 - \ldots - b_{12} x_1 x_2)$$

$$-2x_1\,\Sigma(y_0 - b_0 - b_1 x_1 - \ldots - b_{12} x_1 x_2) = 0$$

$$b_0 \Sigma x_1 + b_1 \Sigma x_1^2 + b_2 \Sigma x_2 x_1 + b_{11} \Sigma x_1^3 + b_{22} \Sigma x_1 x_2^2 + b_{12} \Sigma x_1^2 x_2 = \Sigma y_0 x_1 \qquad (3)$$

În același mod se obține succesiv un număr de ecuații egal cu numărul coeficienților b (adică 6).

Sistemul de ecuații care va da valorile b_i devine deci:

$$nb_0 + b_1 \sum_1^n x_1 + b_2 \sum_1^n x_2 + b_{11} \sum_1^n x_1^2 + b_{22} \sum_1^n x_2^2 + b_{12} \sum_1^n x_1 x_2 = \sum_1^n y \qquad (2')$$

$$+ b_0 \sum_1^n x_1 + b_1 \sum_1^n x_1^2 + b_2 \sum_1^n x_1 x_2 + b_{11} \sum_1^n x_1^3 + b_{22} \sum_1^n x_1 x_2^2 + b_{12} \sum_1^n x_1^2 x_2 = \sum_1^n y \cdot x_1 \qquad (3')$$

$$+ b_0 \sum_1^n x_2 + b_1 \sum_1^n x_1 x_2 + b_2 \sum_1^n x_2^2 + b_{11} \sum_1^n x_1^2 x_2 + b_{22} \sum_1^n x_2^3 + b_{12} \sum_1^n x_1 x_2 = \sum_1^n y \cdot x_2 \qquad (4)$$

$$+ b_0 \sum_1^n x_1^2 + b_1 \sum_1^n x_1^3 + b_2 \sum_1^n x_1^2 x_2 + b_{11} \sum_1^n x_1^4 + b_{22} \sum_1^n x_1^2 x_2^2 + b_{12} \sum_1^n x_1^3 x_2 = \sum_1^n y\, x_1^2 \qquad (5)$$

$$+ b_0 \sum_1^n x_2^2 + b_1 \sum_1^n x_1 x_2^2 + b_2 \sum_1^n x_2^3 + b_{11} \sum_1^n x_1^2 x_2^2 + b_{22} \sum_1^n x_2^4 + b_{12} \sum_1^n x_1 x_2^3 = \sum_1^n y \cdot x_2^2 \qquad (6)$$

$$+ b_0 \sum_1^n x_1 x_2 + b_1 \sum_1^n x_1^2 x_2 + b_2 \sum_1^n x_1 x_2^2 + b_{11} \sum_1^n x_1^3 x_2 + b_{22} \sum_1^n x_1 x_2^3 + b_{12} \sum_1^n x_1^2 x_2^2 = \sum_1^n y \cdot x_1 x_2 \qquad (7)$$

Valorile parametrilor x_1 și x_2 sînt date în tabela 1.

Tabela 1

	Debit pinen, l/h	Debit clor, kg/h
	x_1	x_2
Interval de variație	0,3	0,5
Niveluri codificate:		
−1	5,7	20,4
0	6	20,9
+1	6,3	21,4

Cu alte cuvinte, experiența în care 5,7 l/h pinen și 20,9 kg/h clor reacționează împreună este descrisă prin valorile codificate $x_1 = -1$ și $x_2 = 0$.

Se efectuează nouă experiențe, după relația:

$$E = n^A,$$

unde:

A este numărul variabilelor independente;

n — numărul nivelurilor unei variabile independente;

E — numărul minim de experiențe,

în urma cărora se obțin valorile răspuns y în raport cu variabilele x_1 și x_2.

Acestea sînt grupate în tabela 2.

Tabela 2

Numărul experienței	x_1	x_2	x_1x_2	Rezultatele încercării		
				y_1	y_2	y_3
1	−1	−1	+1	67	2	360
2	−1	0	0	68,6	5	371
3	−1	+1	−1	69	0,1	381
4	0	−1	0	66	0,2	381
5	0	0	0	67,5	1,5	382
6	0	+1	0	68,2	2	370
7	+1	−1	−1	65,3	0,3	372
8	+1	0	0	66,7	0,1	375
9	+1	+1	+1	68,2	0,3	385

Din tabelă se observă că:

$$\sum_1^9 x_1 = \sum_1^9 x_2 = \sum_1^9 x_1^3 = \sum_1^9 x_2^3 = \sum_1^9 x_1 x_2 =$$

$$= \sum_1^9 x_1 \cdot x_2^2 = \sum_1^9 x_1^2 \cdot x_2 = \sum_1^9 x_1 \cdot x_2^3 = \sum_1^9 x_1^3 \cdot x_2 = 0$$

De asemenea sumele:

$$\sum_1^9 x_1^6 = \sum_1^9 x_2^2 = \sum_1^9 x_1^4 = \sum_1^9 x_2^4 = 6$$

$$\sum_1^9 x_1^2 \cdot x_2^2 = 4$$

Ținînd seama de aceasta, ecuațiile (2), (3), (4), (5), (6), (7) se simplifică, și sistemul devine:

$$9b_0 + 6\,b_{11} + 6b_{22} = \sum_1^9 y \qquad (8)$$

$$6\,b_1 = \sum_1^9 y\,x_1 \qquad (9)$$

$$6\,b_2 = \sum_1^9 y\,x_2 \qquad (10)$$

$$6\,b_0 + 6\,b_{11} + 4\,b_{22} = \sum_1^9 y\,x_1^2 \qquad (11)$$

$$6\,b_0 + 4\,b_{11} + 6\,b_{22} = \sum_1^9 y\,x_2^2 \qquad (12)$$

$$4\,b_{12} = \sum_1^9 yx_1 \cdot x_2 \qquad (13)$$

Coeficienții ecuației de regresie (1) obținuți din sistemul redat sînt:

$$b_0 = \frac{1}{9}\sum_1^9 y - \frac{2}{3}(b_{11} + b_{22}) = \frac{5}{9}\sum_1^9 y -$$

$$- \frac{1}{3}\left(\sum_1^9 y\,x_1^2 + \sum_1^9 y\,x_2^2\right)$$

$$b_1 = \frac{1}{6}\sum_1^9 y\,x_1; \quad b_2 = \frac{1}{6}\sum_1^9 y\,x_2$$

$$b_{11} = \frac{1}{2}\sum_1^9 y\,x_1^2 - \frac{1}{3}\sum_1^9 y$$

$$b_{22} = \frac{1}{2}\sum_1^9 y\,x_2^2 - \frac{1}{3}\sum_1^9 y$$

$$b_{12} = \frac{1}{4}\sum_1^9 y\,x_1\,x_2$$

Cu ajutorul acestor formule se pot calcula valorile numerice ale coeficienților b, și se pot introduce în ecuația (1). Ca exemplu se alege y_1 (conținutul de clor al insecticidului).

Astfel, folosind valorile codificate ale lui x_1, x_2 și y_1 din tabela 2, pentru coeficientul b_1 se obțin valorile:

$$b_1 = \frac{1}{6}\sum_1^9 y_1 x_1 = \frac{1}{6}\,[(-1)\,67 + (-1)\,68{,}6 +$$

$$+ (-1)\,69 + (0)\,66 + (0)\,67{,}5 + (0)\,68{,}2 +$$

$$(+1)\,65{,}3 + (+1)\,66{,}7 + (+1)\,68{,}2] =$$

$$= \frac{1}{6}(-67 - 68{,}6 - 69 + 65{,}3 + 66{,}7 + 68{,}2) =$$

$$= \frac{1}{6}(-4{,}4) = -0{,}734$$

În mod analog pentru coeficientul b_{12}:

$$b_{12} = \frac{1}{4}\sum_1^9 y_1 x_1 x_2 = \frac{1}{4}\,[(+1)\,67 + (0)\,68{,}6 +$$

$$+ (-1)69 + (0)66 + (0)67{,}5 + (0)68{,}2 + (-1)65{,}3 +$$

$$+ (0)66{,}7 + (+1)\,68{,}2] = \frac{1}{4}(+67 + 68{,}2 - 69 -$$

$$- 65{,}3) = \frac{1}{4}\,0{,}9 = 0{,}225$$

Ecuația (1) va avea deci forma:

$$y_1 = 67 - 0{,}734x_1 + 1{,}18\,x_2 - 0{,}9\,x_1^2 + x_2^2 + 0{,}225\,x_1 x_2$$

La fel pot fi calculați coeficienții b pentru celelalte două caracteristici y_2 și y_3.

Totuși, din examinarea ecuațiilor $y_i = f\,(x_1,\ x_2)$ nu se poate trage o concluzie numerică asupra domeniului optim. În mod practic se pune problema între ce valori ale variabilelor x_1 și x_2 sînt asigurate valori satisfăcătoare concomitent pentru toți y aleși (în cazul nostru y_1, y_2 și y_3).

Pentru atingerea acestui scop se poate aplica cu succes metoda grafică a curbelor de contur, indicată în literatură [2, 3, 4, 5].

Această metodă constă din utilizarea datelor din tabela 2 la reprezentarea pe diagrame individuale (cîte una pentru fiecare y) a curbelor reprezentative corespunzătoare valorilor maxime și minime ale lui x_1 și x_2.

Pe axa absciselor se iau valorile codificate (sau fizice din tabela 1) ale lui x_1, iar pe axa ordonatelor, valorile lui x_2. În primul rînd se înscriu cele nouă valori ale caracteristicii y_1 pentru cele nouă puncte, care reprezintă cele nouă experiențe (fig. 1).

Așa, de exemplu, punctul cu coordonate (0,0) are valoarea $y_1 = 67{,}5$ și a fost obținut în experiența nr. 5 (tabela 2). Deci, în primul rînd, se înscriu valorile y_1 ale caracteristicii obținute la intersecția celor trei niveluri de variație ale lui x_1 cu cele trei niveluri ale lui x_2. Aceste valori vor servi pentru trasarea curselor de contur pentru valorile y_1. Valorile punctelor C_1 la

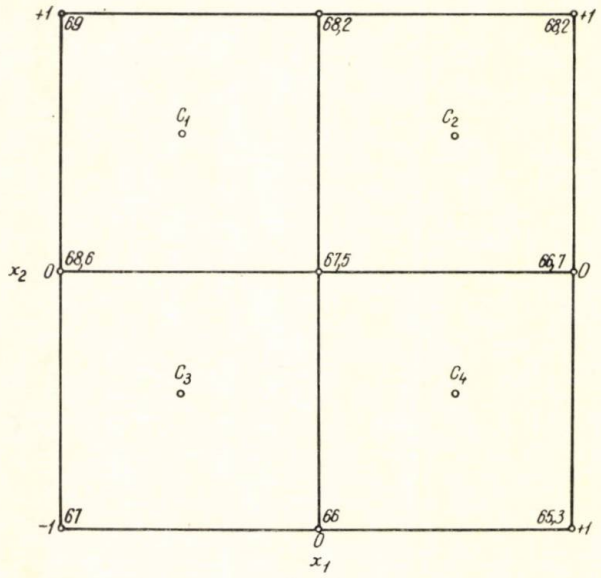


Fig. 1.

C_4 s-au obținut prin media aritmetică a valorilor y din cele nouă puncte ale grilei. Astfel:

$$C_1 = \frac{68,2 + 68,6}{2} = \frac{136,8}{2} = 68,4$$

$$C_2 = \frac{68,2 + 66,7}{2} = 67,45$$

$$C_3 = \frac{68,6 + 66}{2} = 67,3$$

$$C_4 = \frac{66 + 66,7}{2} = 66,35$$

În sfîrșit, pornindu-se de la aceste valori se împart, pe diagramă, intervalele dintre punctele obținute în părți egale, înscriindu-se valorile diviziunii proporțional cu distanța dintre puncte.

Unindu-se apoi punctele cu aceeași valoare y_1 de pe diagramă, se obțin curbele de contur ale caracteristicii respective.

Cu alte cuvinte, se obțin valorile parametrilor x_1 și x_2, care duc la o valoare constantă a caracteristicii y (fig. 2, 3 și 4).

Dacă se selecționează pentru cele trei caracteristici y_1, y_2 și y_3 valorile convenabile (din punct de vedere tehnologic, al fitotoxicității etc.) se poate limita pe aceste diagrame un domeniu în care caracteristica y are valori acceptabile, pe baza criteriilor arătate.

Prin suprapunerea acestor domenii (pentru fiecare y există un domeniu) se poate determina că ansamblul de caracteristici y_1, y_2, y_3 poate fi obținut dacă parametrii x_1 și x_2 sînt menținuți între limitele citite pe diagrame (fig. 5).

Această metodă grafică este accesibilă și suficient de precisă. Obținerea curbelor de contur se poate face și prin prelucrarea datelor numerice, cu un calculator numeric.

Pentru valorile y au fost alese următoarele valori:
— conținut în clor al insecticidului (y_1):
— minim 67,85% gr;
— maxim 68,6% gr.

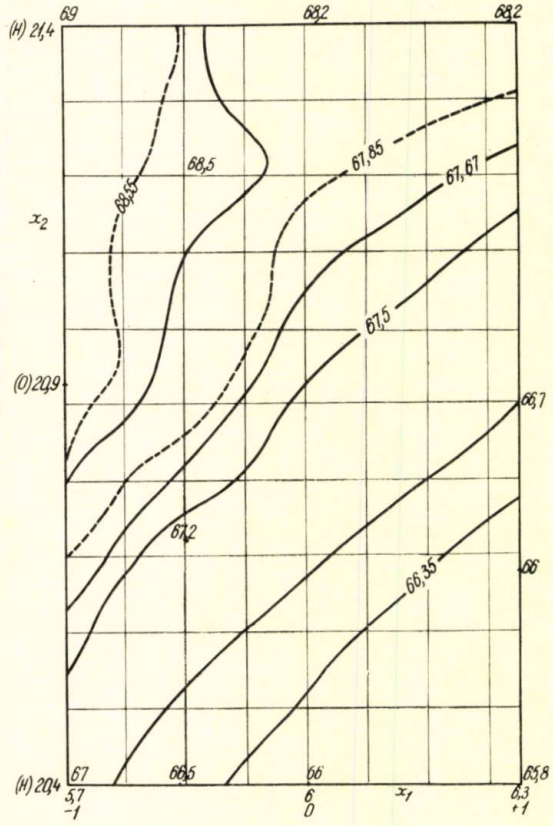


Fig. 2.

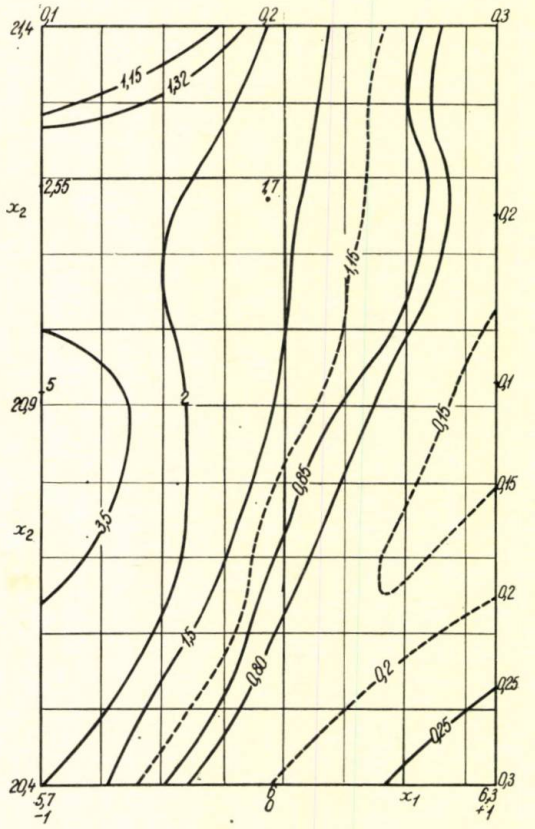


Fig. 3.

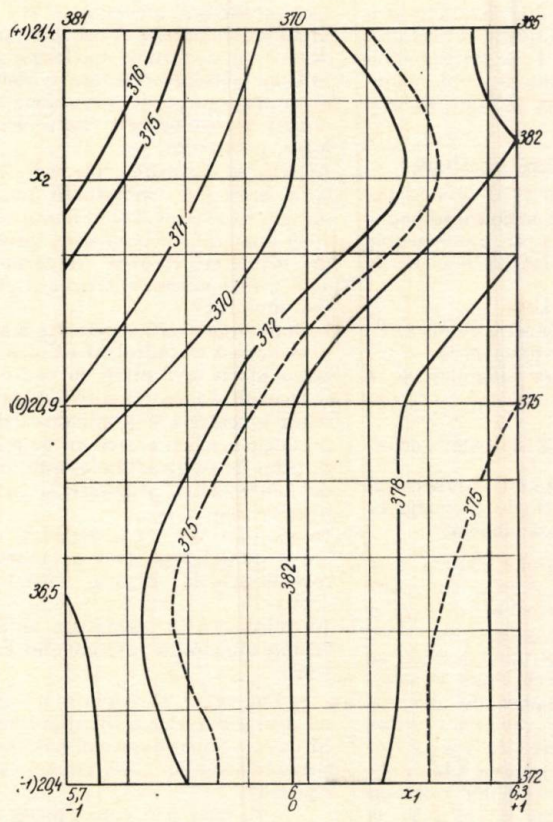


Fig. 4.

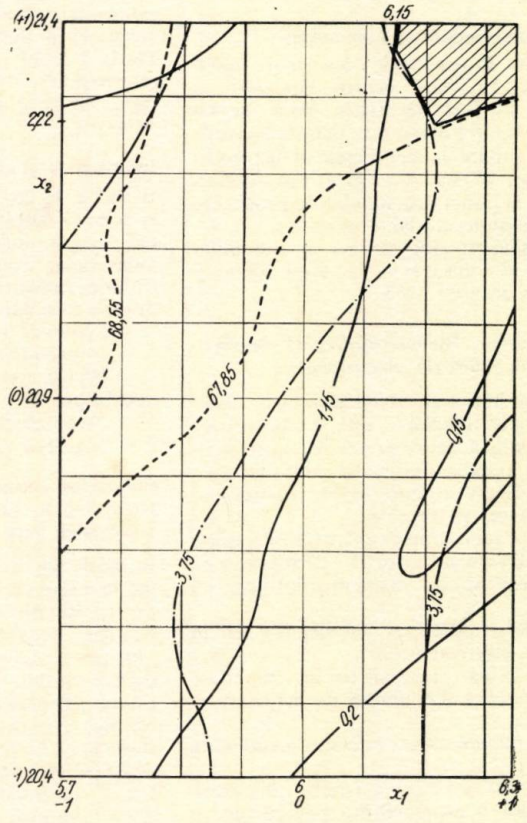


Fig. 5.

Aceste valori sînt impuse de limitele de fitotoxicitate ale insecticidului:

— conținut de clor în abgazele care părăsesc instalația (y_2):

— minim 0,15% vol.
— maxim 1,15% vol.

Aceste valori au fost stabilite pe considerente tehnologice și economice, în vederea obținerii unei conversii cît mai bune a clorului:

— productivitatea fotocloruratoarelor (y_3):
— minimă 375 kg/24 h.

În acest caz s-a ales numai productivitatea minimă acceptabilă din punct de vedere tehnologic.

Prin trasarea curbelor de contur pentru cele trei caracteristici y_1, y_2, y_3 și delimitarea domeniilor limitate de valorile minime și maxime arătate, se determină un teritoriu unde valorile lui x_1 variază între 6,15 și 6,3 l/h, iar x_2 între 21,27 și 21,4 kg/h.

După cum se observă domeniul este destul de restrîns ca dispersie de valori și, deci, poate fi considerat ca o valoare optimă de funcționare a instalației.

Verificarea pe instalația-pilot a confirmat pe deplin aceste date și a servit ca bază de proiectare pentru instalația industrială.

În concluzie, folosirea „grafică" a ecuațiilor de regresie în problema optimizării unei tehnologii (cu doi parametri variabili) prezintă avantaje mari față de metodele clasice folosite încă în mod curent și care, după cum se știe, comportă analizarea unui număr mult mai mare de date experimentale (cu erorile lor inerente).

De asemenea este evident că metoda „grafică" folosită în acest studiu nu poate fi aplicată la optimizarea unor procese tehnologice unde intervin mai mult de doi parametri, decît prin menținerea celui de-al treilea la o valoare constantă, pentru fiecare din cele trei niveluri de valori pe care le poate lua [5].

Bibliografie

1. Nalimov, V. V. Metode statistice de descriere a proceselor chimice și metalurgice. În: Metalurghizdat, Moscova, 1964.
2. Buzulică, I. și Moscovici, H. În: Mat. Plastice, **5**, nr. 4, 1968, p. 192.
3. Davies, O. L. Design and analysis of industrial experiments. Hafner Publishing Corp, 1956.
4. Borwnles, K. A. Statistical theory and methodology in Science and Engineering Willey New York, 1960.
5. Buzulică, I. și Moscovici, H. În: Mat. Plastice, **5**, nr. 5, 1968, p. 255.
6. Nalimov, V. V. Metode statistice pentru stabilirea condițiilor optime de desfășurare a proceselor chimice. (Traducere în limba rusă, prelucrată a cap. 11 din O. L. Davies: (ed.) The Design and analysis Industrial Experiments).
7. Nalimov, V. V. The application of mathematical statistics to chemical analysis, Ed. Pergamon Press, 1963.

CRONICĂ

Decernarea medaliilor Lomonosov

Medaliile Lomonosov, cea mai înaltă distincţie sovietică pentru cercetări în chimie, au fost decernate anul acesta lui N. N. Semenov pentru lucrările sale cu privire la combustie şi la reacţii înlănţuite, şi lui G. Natta, pentru punerea la punct a metodelor de producere de macromolecule stereospecifice.
Ambii savanţi sînt titulari ai premiului Nobel; Semenov în anul 1956 şi Natta în anul 1963.

Consfătuirea: Biodeteriorarea şi implicaţiile ei în industria electrotehnică

Protecţia împotriva biodeteriorării materialelor electroizolante este o preocupare permanentă a cadrelor tehnice care activează în industria electrotehnică, industria de prelucrare a materialelor plastice, cauciuc, lacuri şi vopsele.
În lumina acestor preocupări CNIT a organizat la Bucureşti, între 25—27 martie a.c., prima consfătuire tehnico-ştiinţifică cu tema:
„Biodeteriorarea şi implicaţiile ei în industria electrotehnică".
Au participat specialişti în materiale electroizolante din unităţi de cercetare şi producţie.
Dintre numeroasele referate prezentate se reţin:
— Dr. I. Pitiş şi colab. „Protecţia micologică a cauciucurilor pentru repere industriale TH."
— Ing. M. Iacob şi colab. „Bachelite şi comportarea lor micologică."
— Ing. T. Wexler şi colab. „Contribuţii la fungicizarea P.V.C.-ului de uz electrotehnic."
— Biolog R. Polcovnicu „Conductori emailaţi şi comportarea lor micologică."
— Ing. G. Cosma şi colab. „Vopsele rezistente în climat tropical."
— Biolog V. Lăcătuşu şi colab. „Utilizarea ca fungicid a β-naftolului."

Conferinţă chimică internaţională „CHEMIE Ústin. L. 1970" R. S. (Cehoslovacă)

În a doua jumătate a lunii mai, la 18—22 mai 1970, va avea loc o conferinţă chimică internaţională la Ústi n.L. în R.S. Cehoslovacă, cu secţiile:
a) Chimie organică şi farmaceutică.
b) Inginerie chimică şi aparate chimice.
c) Şedinţe speciale ale întreprinderilor chimice cehoslovace.
Va fi prezentată şi o expoziţie a produselor chimice, materialelor de construcţii, materii prime, aparate chimice.
Conferinţa se va încheia cu excursii şi vizite la întreprinderi.
La conferinţă vor participa miniştrii chimiei, tehnicii şi sănătăţii, cît şi preşedinţii Consiliului societăţii cehoslovace de ştiinţe şi tehnică, ai Comitetelor naţionale ale departamentelor şi al Comitetului naţional al oraşului Ústi n.L.

Tîrguri internaţionale în Belgia

La Bruxelles vor avea loc cîteva tîrguri internaţionale, astfel:
De la 23 la 31 mai 1970, primul salon internaţional de echipament industrial (aparate, maşini, utilaje şi echipament pentru industrie, electricitate industrială etc.).
De la 10 la 15 noiembrie 1970: al doilea salon internaţional tehnic de pictură (culori, vernisuri şi materiale folosite în pictură).
De la 8 la 13 iulie 1971: al treilea salon internaţional de ambalaj (maşini, materiale, articole semifinite şi finite de ambalaj etc.).

Informatica şi automatisme industriale

În zilele de 25—28 mai 1970 va avea loc la Nice (Franţa) un simpozion internaţional despre informatica şi automatisme industriale, organizat de La Société de Chimie Industrielle.
Temele comunicărilor sînt:
— Econometrie şi inginerie chimică.
— Informatica şi documentarea.
— Prelucrarea datelor analitice şi a măsurilor.
— Teleprelucrare.
— Memoria şi logica automatismelor.

Simpozion european asupra folosirii calculatoarelor în faza de studiu premergător proiectării unor instalaţii chimice

În zilele de 27—29 aprilie 1970 a avut loc la Florenţa (Italia) al 3-lea simpozion de proiectare şi control al proceselor chimice, organizat de grupul de lucru „Programe de calcul de rutină şi folosirea calculatoarelor în ingineria chimică" aparţinînd „Federaţiei europene de inginerie chimică", împreună cu „Società Chimica Italiana — Sesione Lombarda", şi „Associazione Italiana di Ingeneria Chimica".
Ca o continuare a tematicilor primelor două simpozioane, care se refereau la folosirea calculatoarelor în controlul şi în proiectarea unor instalaţii chimice, prezentul simpozion are drept temă „Folosirea calculatoarelor în faza de studiu premergător proiectării unor instalaţii chimice".
Simpozionul va fi divizat în trei sesiuni. Primele două vor fi dedicate aplicaţiilor în practică, şi anume:
1. Utilizarea calculatoarelor în laboratoare de cercetări (determinarea unor corelaţii generale în domeniul termodinamicii, al transportului de căldură şi de materie, a fluidodinamicii etc.; folosirea calculatoarelor pentru scopuri generale şi a unor calculatoare mici împreună cu instrumente de analiză în automatizări de laboratoare (lucrări cu catalizatori etc.).
2. Folosirea calculatoarelor în cercetări sistematice (programări şi analize de experienţe, pregătiri de modele matematice, individualizarea condiţiilor operative optime în laborator sau pe scară pilot, simulaţia numerică sau analogică a operaţiilor fundamentale în scară pilot, verificarea pe scară pilot a modelelor matematice determinate pe scară mică etc.).
Sesiunea a treia va fi dedicată problemelor teoretice legate de aplicaţiile discutate în primele două sesiuni.

A treia consfătuire pe ţară a laboratoarelor uzinale de toxicologie ale M.I. Ch.

Îmbunătăţirea condiţiilor de muncă şi scăderea continuă a noxelor în unităţile industriei chimice sînt preocupări permanente ale M.I.Ch.
Laboratoarele toxicologice din cadrul unităţilor M.I.Ch. urmăresc permanent situaţia noxelor atît în secţiile productive, cît şi în perimetru peruzinal. În cadrul acestor laboratoare, cît şi ale Centrului medical industrial al M.I.Ch. se elaborează cercetări pentru determinarea şi prevenirea noxelor industriale.
Centrul Medical Industrial al M.I.Ch. este în prezent o unitate de cercetare şi control dotată cu aparatură modernă, avînd în principal următoarele secţii: determinări de mediu, medicină profesională, determinări spectrometrice, electronică, psihologie industrială.
Activitatea Centrului medical industrial şi a celor 56 laboratoare toxicologice uzinale este reliefată şi în faptul că în anul 1969 numărul îmbolnăvirilor profesionale în industria chimică reprezintă doar 42,8% faţă de îmbolnăvirile profesionale din anul 1967.
Pe linia organizării superioare a activităţii toxicologice în cadrul M.I.Ch. se organizează anual consfătuiri în cadrul cărora se face atît o analiză a activităţii la nivel de ramură, centrală şi grup industrial, unităţi productive, cît şi prezentări de referate cu caracter de originalitate asupra metodelor de determinare, prevenire şi reducere a noxelor industriale.
În acest an M.I.Ch. a organizat cea de-a 3-a consfătuire pe ţară a laboratoarelor toxicologice, la Predeal între 30.03.—4.04.1970.
În cadrul acestei consfătuiri au fost prezentate numeroase referate din care reţinem:
— Dr. C. Dumitriu (Serviciul medical şi prevenirea toxicităţii industriale M.I.Ch.) „Situaţia nocivităţilor industriale şi a îmbolnăvirilor profesionale pe industria chimică".
— Dr. Tobă (Centrul medical industrial) „Poluarea atmosferică în perimetru peruzinal".
— Fiz. Haber (Centrul medical industrial) „Noxe fizice în perimetru peruzinal".
— Farm. I. Delinschi (Centrul medical industrial) „Metode de recoltare a mediului industrial".
— Ing. E. Hromei (Complexul industrial Işalniţa) „Date preliminare asupra impurificării aerului în industria îngrăşămintelor azotoase".
— Ing. B. Wexler (Grupul industrial lacuri şi vopsele) „Metodologia comunicării şi interpretării rezultatelor analizelor în laboratorul toxicologic în cadrul organizării ştiinţifice a producţiei".
— Chim. M. Bîrsan (U.P.M.P. Buzău) „Determinarea oxidului de carbon în prezenţa hidrogenului şi a altor reducători".
— Ing. I. Galea (Uzina de anvelope—Floreşti) „Determinarea benzinei din aer prin reacţia de reducere a anhidridei cronice".
— Ing. Cuşaru (Grupul industrial petrochimic—Borzeşti) „Studiul asupra condiţiilor de muncă şi a stării de sănătate a muncitorilor care lucrează la sinteze izopropil—benzenului".
— Chim. N. Constantinescu (Uzina de anvelope—Danubiana) „Probleme de ergonomie la muncitorii confecţioneri la anvelope".
— Ing. Chelaru (Centrul medical industrial) „Stabilirea eficienţei instalaţiilor de ventilaţie".
— Dr. Farkaş (Centrul medical industrial) „Perfecţionări de aparate pentru laboratoarele toxicologice".
În cadrul consfătuirii specialiştii Centrului medical industrial au făcut demonstraţii practice de folosire a aparatelor specifice laboratoarelor de toxicologie industrială.

Am reținut

pentru dumneavoastră...

Dezvoltarea industriei chimice în perioada 1970—1980 constituie subiectul unor ample studii de prognoză ce s-au elaborat de către colective de specialiști din numeroase țări.

În S.U.A., de exemplu, se apreciază că valoarea producției industriei chimice va crește de la 150 mrd dolari în anul 1969 la 327 mrd dolari în anul 1982. Pe ansamblul industriei chimice sporul mediu anual al creșterii producției este apreciat la 8%. Pe ramuri industriale volumul producției în anul 1972 în comparație cu anul 1967 prezintă următoarele creșteri exprimate în procente:

— produse de rafinărie și de cocserie 72%
— produse chimice și petrochimice 227%
— industria hîrtiei și celuloză 97%
— metale neferoase primare 152%
— industria cauciucului 206%
— industria de medicamente 302%
— industria materiale plastice 568%
— industria lacurilor și vopselelor 63%
— industria fibrelor sintetice 290%
— industria îngrășămintelor chimice 85%
— industria săpunului și a detergenților 96%.

Industria prelucrării țițeiului care a marcat un indice de creștere de 6,8% în anul 1968 și de 4,4% în 1969 se prevede a atinge în anul 1970 un indice de creștere de numai 3,7%. În perspectivă se întrevede un indice mediu anual de creștere de 5% ca urmare a dezvoltării producției unor noi combustibili atît pentru avioanele cu reacție, cît și pentru automobile, la acestea din urmă necesitatea unor combustibili noi, care să dea produse de ardere care să reducă poluarea aerului devenind o necesitate acută. Pe ansamblul economiei nord americane se apreciază că la nivelul anului 1980 consumul de țiței se va dubla în raport cu anul 1970, pentru asigurarea acestui necesar, trebuind alocate investiții mari în Alaska.

În ceea ce privește cărbunele, se apreciază că intensitatea exploatării zăcămintelor nu se va micșora în deceniul 1970—1980 ca urmare a creșterii deosebite a consumului de energie electrică care nu va putea fi acoperit așa cum s-a crezut cu cîțiva ani în urmă de centralele termonucleare, datorită investițiilor uriașe legate de realizarea acestora.

În ceea ce privește îngrășămintele chimice, se apreciază că în deceniul care urmează creșterea medie anuală a producției va atinge 4,2% față de 3,3% cît a fost indicele de creștere mediu anual în perioada 1952—1968. Această creștere prezumată a consumului de îngrășăminte este justificată de tendința fermierilor americani de a extinde producția de cereale și de carne pentru export, precum și de tendința de reducere a suprafețelor cultivate, care pentru a fi compensată de obținerea unor randamente sporite la ha implică un consum sporit de îngrășăminte. Tot în legătură cu dezvoltarea de produse chimice necesare producției de alimente sînt de menționat noi ramuri ce se vor dezvolta în deceniul care urmează cum sînt: obținerea de proteine pe cale microbiologică din amidon, din hidrocarburi, din alge sau din alte materii prime nedeficitare. Industria de biosinteză va avea în perspectivă și alte probleme mari de rezolvat. Printre acestea se enumeră producerea de enzime pe scară largă în vederea utilizării acestora ca adaos la detergenți, precum și în scopuri catalitice ținînd seama de vitezele foarte mari de reacție ce se realizează în reacțiile catalizate de enzime, precum și de condițiile extrem de blînde în care acestea decurg și care implică instalații comparativ mai ieftine decît cele cu catalizatori chimici.

Tot industriei de biosinteză îi revine sarcina elaborării de procedee și instalații pentru degradarea deșeurilor de ambalaje din materiale plastice, precum și pentru epurarea apelor reziduale. Industria materialelor plastice va cunoaște în deceniul care urmează cel mai înalt ritm de creștere atît în raport cu deceniul anterior, cît și în comparație cu celelalte ramuri ale industriei chimice. Această dezvoltare va duce conform prevederilor unor specialiști la o adevărată competiție între acestea și metalele și aliajele de folosință generală, situație în care cercetările în domeniul tehnologiei metalelor vor trebui extinse. Pe această linie se întrevede înlocuirea unor metale și aliaje mai scumpe cu altele mai ieftine care să poată concura actualele și viitoarele materiale plastice armate care ocupă o pondere tot mai mare în construcția de locuințe, în mobilier și în construcția mijloacelor de transport.

Investițiile acordate industriei chimice care au atins 3,03 miliarde de dolari în anul 1969, sumă ce reprezintă o dublare a aceleia cheltuită în 1960, se estimează a se dubla din nou pînă în anul 1980.

Pentru principalele produse chimice s-au făcut estimări cu privire la volumul producției pentru anii 1970, 1975 și 1980 după cum urmează:

Produse chimice	1970 (t)	1975 (t)	1980 (t)
Acid sulfuric	31 000 000	42 500 000	62 000 000
Amoniac	14 200 000	23 200 000	36 700 000
Hidroxid de sodiu	9 000 000	12 900 000	18 400 000
Clor	8 700 000	12 800 000	18 400 000
Etilena	7 450 000	11 700 000	17 800 000
Acid azotic	6 800 000	10 300 000	15 300 000
Acid fosforic	5 950 000	9 600 000	15 100 000
Polietilenă de înaltă presiune	1 740 000	2 550 000	4 100 000
Polietilenă de joasă presiune	770 000	1 240 000	1 980 000
Dicloretilenă	2 600 000	4 330 000	6 900 000
Formaldehidă	2 260 000	3 450 000	5 200 000
Etilbenzen	1 900 000	2 700 000	3 750 000
Stiren	2 000 000	3 050 000	4 500 000
Acid clorhidric	1 800 000	2 700 000	4 000 000
Butadienă	1 500 000	1 900 000	2 400 000
Sulfat de sodiu anhidru	1 440 000	1 710 000	1 980 000
Negru de fum	1 360 000	1 730 000	2 400 000
Clorură de vinil	1 580 000	2 500 000	3 800 000
Oxid de etilenă	1 320 000	1 720 000	2 250 000
Cauciuc butadien-stirenic	1 550 000	1 780 000	1 980 000
Clorură de polivinil	1 500 000	2 100 000	3 150 000
Tripolifosfat de sodiu	1 260 000	1 710 000	2 420 000
Sulfat de aluminiu	990 000	1 020 000	1 020 000
Etilenglicol	1 090 000	1 450 000	1 950 000
Izopropanol	1 090 000	1 550 000	2 270 000
Ciclohexan	1 130 000	1 680 000	2 450 000
Carbid	820 000	660 000	540 000
Polistiren	910 000	1 450 000	2 120 000
Anhidridă acetică	830 000	1 090 000	1 360 000
Acid acetic	1 000 000	1 540 000	2 260 000
Acetaldehidă	870 000	1 360 000	2 050 000
Fenol	740 000	1 090 000	1 500 000
Acetona	640 000	820 000	1 090 000
Nylon	730 000	915 000	1 180 000
Silicat de sodiu anhidru	610 000	730 000	890 000
Bioxid de titan	590 000	675 000	770 000
Fosfor elementar	590 000	755 000	1 100 000

Din examinarea acestei tabele rezultă că produsele a căror volum de producţie creşte de peste două ori în deceniul care urmează sînt: acidul sulfuric, amoniacul, clorul şi hidroxidul de sodiu, etilena, acidul azotic, acidul fosforic, polietilena, dicloretilena, formaldehida, stirenul, acidul clorhidric, clorura de vinil, etilenglicolul, alcoolul izopropilic, ciclohexanul, polistirenul, acidul acetic, acetaldehida şi fenolul, pentru restul produselor dinamica de producţie prevăzută pentru perioada 1970–1980 fiind de 1,2 pînă la 2 ori nivelul producţiei din anul 1970. La acestea apare, totuşi, o excepţie, şi anume carbidul al cărui volum de producţie la nivelul anului 1980 se prevede a fi de sub 70% din cel ce se va atinge în anul 1970.

Studii similare s-au efectuat în ultimul timp şi în alte ţări. În Anglia, de exemplu, pe baza unui astfel de studiu, recent publicat, rezultă că volumul producţiei de produse chimice organice pornind de la nivelul producţiei din anul 1967 = 100 va atinge în anul 1980 – 270%, în anul 1985 – 380%, şi în anul 1990 – 560%.

În ceea ce priveşte nivelul producţiei produselor organice primare provenite prin prelucrarea ţiţeiului, din acelaşi studiu rezultă următoarele dinamici de producţie, luînd ca an de referinţă tot anul 1967: 1980 – 290%; 1985 – 420% şi 1990 – 620%.

Pentru produsele organice fabricate din alte materii prime decît cele provenite din prelucrarea ţiţeiului în anii care urmează se prevăd indici mult mai reduşi de creştere a producţiei. Aceştia, luînd ca an de referinţă anul 1967 sînt următorii: 1980 – 140%; 1985 – 180% şi 1990 – 210%. Pentru industria anorganică se prevăd indici mai mari de creştere decît pentru grupa de produse organice menţionată, fără ca nivelul acestora să atingă valorile industriei petrochimice. Acestea sînt, luînd ca an de referinţă tot anul 1967: 1980 – 200%; 1985 – 250% şi 1990 – 330%.

Pe baza activităţii de cercetare în deceniul care urmează se apreciază că la nivelul anului 1980, 45% din volumul producţiei produselor care se vor realiza în cantităţi de sub 20 000 t/an va folosi alte materii prime decît cele folosite în prezent.

În acelaşi an, dintre produsele a căror volum de producţie anual depăşeşte 100 000 t, 5% va fi realizat, de asemenea, pornind de la materii prime nefolosite în prezent.

La nivelul anului 1990 se apreciază că 20% din produsele al căror volum de producţie depăşeşte 100 000 t anual va fi realizată din materii prime neutilizate în prezent. De asemenea, se apreciază că din produsele al căror volum de producţie variază între 20 000 şi 100 000 t anual, 30% vor fi realizate din materii prime noi, iar din produsele al căror necesar anual va fi de sub 20 000 t, 15% se vor realiza din materii prime noi.

În industria anorganică se apreciază că vor apare ca efect al activităţii de cercetare tehnologii noi care în anul 1980 se vor aplica la 70% din produsele al căror volum de producţie este mai mic de 20 000 t/an şi în proporţie de 10% la produsele al căror volum de producţie variază între 20 000 şi 100 000 t/an. La nivelul anului 1990, la 10% din produsele al căror volum anual de producţie depăşeşte 100 000 t se vor aplica tehnologii noi. La produsele al căror volum anual variază între 20 000 şi 100 000 t/an se apreciază că ponderea noilor tehnologii de fabricaţie va atinge 50%, iar la cele cu un necesar de sub 20 000 t/an, ponderea noilor tehnologii va atinge 30%.

În acelaşi studiu se fac aprecieri asupra anilor în care vor fi rezolvate principalele probleme ale industriei chimice. Dintre acestea sînt de menţionat următoarele:

– apele reziduale ca sursă de materii prime pentru produse organice, anul 1981;

– oceanele ca sursă de materii prime pentru produse organice, anul 1982;

– recuperarea deşeurilor de polimeri, anul 1990;

– fixarea bioxidului de carbon, anul 1985;

– realizarea unor aliaje metalice termoplastice, anul 1975;

– noi metode pentru fixarea azotului, anul 1980;

– utilizarea selenei ca bază de materii prime pentru industria anorganică, anul 2 000.

Industria chimică a cunoscut în deceniul care a trecut o amplă dezvoltare pe plan mondial, indicii cei mai ridicaţi de creştere fiind atinşi de către ţările socialiste.

Pe baza unui studiu elaborat sub auspiciile Organizaţiei Naţiunilor Unite cu privire la piaţa produselor chimice şi a tendinţelor şi perspectivelor acesteia rezultă următorii indici de creştere ai producţiei în perioada 1958–1966, considerînd anul 1958 = 100:

	Indice global	Indice mediu anual
Întreaga lume	207	13,4
America de Nord	186	10,7
America Latină	144	7,3
Europa Occidentală	229	16
Ţările socialiste	260	20

Aşa cum rezultă din acest tabel, în ţările lagărului socialist s-a obţinut cel mai înalt ritm de creştere al industriei chimice în raport cu toate celelalte regiuni ale globului.

Situaţia pe ţări, conform publicaţiei O.N.U., este următoarea:

Ţara	Indice global 1958–1966, %	Indice mediu anual, %
România	462	45
Bulgaria	421	40
Japonia	352	31,5
Iugoslavia	339	30
Spania	320	27,5
Italia	293	24
Polonia	286	23
Ungaria	284	23
Uniunea Sovietică	278	22
Olanda	212	21
Cehoslovacia	269	21,0
Elveţia	257	20,0
R. F. a Germaniei	250	19,0
Grecia	222	15
Franţa	214	14,2
S.U.A.	187	11
Belgia	176	9,5
Canada	176	9,5
Anglia	172	9,0

Aşa cum rezultă din acest tabel, conform datelor ONU, ţara noastră ocupă primul loc în lume în ceea ce priveşte ritmul de dezvoltare al industriei chimice în perioada 1958–1966.

Conform aceloraşi surse, ponderea ocupată de industria chimică în ansamblul producţiei industriale din cîteva ţări din lume a evoluat în perioada menţionată după cum urmează:

Ţara	1958, %	1966, %
Belgia	7,2	8,0
Franţa	5,6	6,7
Anglia	10,3	9,7
Italia	12,1	13,1
Japonia	15,7	12,6
Olanda	7,3	9,6
R F. a Germaniei	9	9,3
S.U.A.	11,4	11,6

Din datele menţionate rezultă că, cu oarecare excepţii, se manifestă tot mai mult tendinţa creşterii ponderii producţiei industriei chimice în producţia întregii industrii.

Ponderea produselor chimice din valoarea totală a exportului şi a importului în diferite ţări este următoarea:

	Export		Import	
	1958, %	1966, %	1958, %	1966, %
Olanda	8,5	12,1	5,7	7,7
R. F. a Germaniei	10,2	11,9	3,5	4,9
Franţa	8	10,4	3,8	7,1
Anglia	8,3	9,3	3,3	5,1
S.U.A.	7,8	8,9	2,9	3,7
Italia	6,5	8,1	6,1	6,7
Belgia	7,6	7,5	6,5	6,8
Japonia	4,8	6,8	5,5	5,2
Uniunea Sovietică	2,8	3,8	2,8	6,4
Întreaga lume	5,5	6,7	5,5	6,7

Din aceste valori rezultă că în comerţul mondial ponderea produselor chimice este în creştere continuă. Pe regiuni, repartiţia exporturilor de produse chimice din volumul total al exportului de produse chimice este următoarea:

	1955, %	1961, %	1966, %
S.U.A. şi Canada	29	26,6	21,1
Europa de Vest	55,8	58,5	59,4
Ţările socialiste	6,1	8,8	7,7
Japonia	2,0	2,4	4,9
Restul lumii	7,1	4,7	6,9
Total	100	100	100

Din aceste date, rezultă în mod evident că în ţările care au avut n perioada menţionată indicii cei mai mari de creştere ai industriei chimice a crescut şi exportul de produse chimice — cazul ţărilor socialiste, al Japoniei şi al ţărilor din vestul Europei — situaţie în care ponderea produselor chimice din nordul Americii a scăzut în comerţul mondial al acestor produse.

Valoarea totală a producţiei chimice mondiale exprimată în miliarde dolari şi repartiţia procentuală a acesteia pe principalele regiuni a fost în perioada 1962—1966 următoarea:

	1962	1964	1966
Întreaga lume	78,8	96,6	112 mrd. dol
	100	100	100
din care:			
S.U.A. şi Canada	40,7	34,8	33,9
Europa de Vest	28,7	29,2	29
Uniunea Sovietică	12,2	11,8	11,9
Japonia	6,7	5,4	5,8
Restul lumii	11,7	18,8	19,4

Ca efect al îmbunătăţirilor tehnologice şi a creşterii capacităţilor de producţie ale instalaţiilor, preţurile produselor chimice au manifestat o tendinţă de scădere care se reflectă printr-o neproporţionalitate directă dintre creşterea producţiei şi creşterea valorii vînzărilor în perioada anilor 1961—1967 în principalele ţări industrializate, aşa cum rezultă din tabela următoare, considerînd volumul producţiei şi, respectiv, volumul vînzărilor din anul 1961 = 100:

Ţara	Volumul producţiei, %	Valoarea vînzărilor, %
R. F. a Germaniei	182	150
Italia	190	159
S.U.A.	164	150
Olanda	227	208
Anglia	142	141
Franţa	171	174

Proporţia de muncitori din numărul total de salariaţi în industria chimică a evoluat în perioada 1961—1967 după cum urmează:

Ţara	1961, %	1967, %
R. F. a Germaniei	66	60,5
S.U.A.	61	59
Franţa	69	56

Ponderea investiţiilor acordate industriei chimice, din totalul investiţiilor acordate industriei, a evoluat în perioada 1958—1966, după date O.N.U., după cum urmează:

Ţara	1958	1962	1966
Olanda	19	14	30
Franţa	5,9	7,1	7,1
Anglia	17,1	14,6	14,0
R. F. a Germaniei	9,8	7,9	10,7
S.U.A.	—	10,6	12,1
Italia	17,5	16,0	19,9

Problema materialelor de execuţie pentru construcţia utilajelor folosite în industria chimică a căpătat în ultimul timp o importanţă tot mai mare ca urmare a condiţionării industrializării a numeroase procedee de posibilitatea obţinerii în condiţii competitive a unor materiale corespunzătoare, care să reziste la condiţiile tot mai severe de coroziune şi de temperatură.

În ţările din vestul Europei cererile masive de utilaje care au apărut începînd cu al doilea semestru al anului 1968, au dus la cereri corespunzătoare de laminate de oţel care nu au putut fi satisfăcute în termenele practicate uzual pînă atunci. Consumul de tablă pentru utilaje fiind astfel în creştere, preţurile laminatelor au crescut în anul 1969 în majoritatea ţărilor. Astfel, în R. F. a Germaniei, la unele sortimente de oţeluri preţul tablei a crescut cu pînă la 20%, iar în Franţa, Japonia şi Statele Unite s-au marcat, de asemenea, creşteri importante. În Anglia, creşterea preţului laminatelor a atins în anul 1969 în medie 10%. Se apreciază că prin măsurile luate cu privire la creşterea capacităţii laminoarelor, această suprasolicitare va fi nivelată la nivelul anului 1971, cînd nu se va mai resimţi în măsura actuală întîrzierile în livrarea utilajelor. Este de remarcat totodată că pentru furnizorii de instalaţii creşterea preţului laminatelor de oţel, într-o perioadă atît de scurtă le-a creat dificultăţi importante atît în ceea ce priveşte termenele de punere în funcţiune ale instalaţiilor contractate, cît şi în ceea ce priveşte preţul acestora. Pentru reducerea preţului utilajelor singura cale deschisă este cea a utilizării unor oţeluri cu proprietăţi mecanice superioare care permit realizarea de recipienţi cu pereţi mai subţiri pentru aceleaşi performanţe de exploatare.

O altă cale de reducere a investiţiilor ce cîştigă tot mai mult teren în ultimii ani o constituie, acolo unde este posibil, înlocuirea oţelurilor inoxidabile cu materiale plastice armate cu fibre de sticlă sau cu alte materiale de umplutură rezistente la acţiunea agenţilor chimici folosiţi în industrie.

În S.U.A., la nivelul anului 1963, producția de materiale plastice armate a atins 1 300 t. În anul 1965 această producție a crescut la 5 000 t, iar previziunile pentru anul 1970 indică un nivel de producție de 25 000 t.

În industria chimică materialele plastice armate cu fibre de sticlă sînt utilizate la confecționarea de conducte pentru gaze și lichide corosive, precum și la rezervoare. Din datele publicate rezultă că o conductă cu diametrul de 200 mm din poliesteri armați costă gata montată cu 30% mai puțin decît una similară din oțel inoxidabil.

În ceea ce privește rezervoarele, se citează exemplul unui rezervor de acid sulfuric diluat cu un diametru de 3,3 m și o înălțime similară, care, fiind executat din poliesteri armați, a costat de 1,5 ori mai scump decît unul similar din oțel plumbuit. Faptul că pe o perioadă de 10 ani acest rezervor nu a necesitat nici o cheltuială de întreținere, a permis, în comparație cu rezervorul similar din oțel plumbuit, ca prețul celui din poliesteri armați să nu depășească a 6-a parte.

Rezultate foarte bune s-au obținut și la execuția filtrelor electrice unde, în cazul folosirii de materiale plastice armate, cheltuielile de întreținere au fost complet reduse.

Înlocuirea unor rezervoare de depozitare din oțel inoxidabil cu rezervoare din poliesteri armați cu fibre de sticlă a dus la economii importante de investiții. Astfel, în S.U.A., la o fabrică de sorbită au fost înlocuite cîteva rezervoare cu o capacitate de depozitare de 50 m^3 din oțel inoxidabil, care costă 7 300 dolari bucata, cu rezervoarele din poliesteri armați care costă numai 4 200 dolari bucata. Și în cazul altor instalații, în care rezervoarele de oțel inoxidabil au fost înlocuite cu rezervoare din poliesteri armați, economia de investiții a fost de 30%. Din calculele efectuate rezultă că, și în cazul înlocuirii rezervoarelor din oțel cauciucat cu rezervoare din poliesteri armați, se realizează economii de investiții.

Un domeniu nou în care rezervoarele din poliesteri armați încep să-și găsească o utilizare din ce în ce mai largă este al rezervoarelor subterane de depozitarea produselor petroliere, la care rezervoarele metalice din oțel carbon implică cheltuieli mari de întreținere și supraveghere datorită corosivității solului.

În anul 1966, în S.U.A., 15 societăți au instalat peste 400 de rezervoare, avînd fiecare o capacitate de 22 m^3. Aceste rezervoare cîntăresc 700 kg, iar costul lor este de 950 dolari bucata, respectiv cu 50% mai mult decît al celor similare din oțel carbon. Cheltuielile de întreținere a rezervoarelor metalice depășind cu 1500 dolari pe cel al rezervoarelor din poliesteri armați, soluția utilizării de rezervoare din poliesteri este evident mai avantajoasă. De altfel, Societatea națională de protecție împotriva focului, din Anglia, a avizat utilizarea rezervoarelor din poliesteri armați cu fibre de sticlă, pentru depozitarea produselor petroliere.

Un alt domeniu în care se întrevede o largă utilizare a rezervoarelor din poliesteri armați este acela al depozitării îngrășămintelor lichide. Prin extinderea poliesterilor armați și în acest domeniu, producția anuală de materiale plastice armate se întrevede a atinge în Anglia 13 000 t.

În afara fibrelor de sticlă, ca material de armare, încep să fie tot mai larg utilizate fibrele de alcool polivinilic realizate în ultimii ani în Japonia. Aceste fibre, a căror densitate este pe jumătate din cea a sticlei și al căror preț este de 1,76 dolari/kg față de 1,1 dolari/kg cît este prețul fibrelor de sticlă, prezintă o serie de proprietăți foarte interesante, ca: o aderență deosebită la rășină, în prezența unui agent de cuplare și o foarte mare rezistență la șoc. Datorită densității reduse, costul pe unitatea de volum este cu 30%mai redus decît la fibrele de sticlă.

Poliesterii armați au început să fie utilizați pe scară tot mai largă la fabricarea vaselor de precipitare, a scruberelor, a vaselor de separare, a coloanelor și a reformerelor de depozitare. Pentru îmbunătățirea rezistenței la coroziunea acizilor, aceste recipiente se protejează la interior cu pelicule de cauciuc, polipropilenă sau de clorură de polivinil. Prin alegerea unor rășini potrivite s-au realizat rezervoare cu performanțe deosebite. Astfel, acidul izoftalic cu bisfenolul formează rășini care rezistă la acid clorhidric pînă la temperaturi de 100°C, la benzine pînă la 30°C și la acizi grași pînă la temperaturi de 90°C. Pentru acidul sulfuric, acidul acetic sau acidul azotic se căptușesc cu pelicule de clorură de polivinil, iar pentru acidul fosforic cu pelicule de polipropilenă. Cu aceeași peliculă se protejează și rezervoarele destinate depozitării acetonei și alcoolului metilic. Trebuie menționat, totuși, că poliesterii au o rezistență limitată la toți solvenții organici cu excepția hidrocarburilor.

În Anglia prețul rezervoarelor din poliesteri armați este echivalent, în majoritatea cazurilor, cu cel al rezervoarelor cauciucate și, în orice caz, mai redus decît al rezervoarelor din oțel inoxidabil. Astfel, un rezervor de 3 000 mm diametru și 10 000 mm lungime din poliesteri armați costă circa 2 000 lire în timp ce un același rezervor construit din oțel inoxidabil costă 5 500 lire. Trebuie însă menționat faptul că în timp ce rezervoarele din poliesteri armați nu pot fi utilizați decît la presiuni de pînă la 2,8 at și la temperaturi de pînă la 120°C, rezervoarele din oțel inoxidabil pot fi utilizate la presiuni ridicate și la temperaturi de pînă la 400°C. Unul din cele mai mari rezervoare din poliesteri armați construit în Anglia are 4 m diametru și 130 m lungime și este căptușit în interior cu clorură de polivinil. Constructorii de astfel de rezervoare au trecut și la construcții de cisterne montate pe remorci.

În deceniul care urmează se apreciază că tendințele de dezvoltare ale utilizării poliesterilor armați în construcția de utilaje pentru industria chimică sînt condiționate de dezvoltarea activității de cercetare pe următoarele direcții principale:

— elaborarea unor rășini ieftine cu proprietăți incombustibile cît mai bune;

— elaborarea unor rășini cu proprietăți superioare de rezistență la coroziune și la acțiunea solvenților organici;

— utilizarea unor noi materiale de armare care să permită realizarea de corpuri de rezistențe mecanice superioare;

— elaborarea unor tehnologii continui pentru fabricarea de mantale cilindrice, funduri, flanșe etc. din materiale plastice armate.

Obținerea de noi materiale de umplutură și de noi rășini cu performanțe mecanice superioare va permite extinderea domeniului actual de utilizare a rășinilor armate și, ca urmare, reducerea celui al oțelurilor inoxidabile. Chiar dacă după unele aprecieri mai puțin optimiste economia de investiții este de numai 20%, în cazul folosirii de rășini armate în locul oțelului inoxidabil, marea atracție de care se bucură materialele plastice armate se datorește reducerii cheltuielilor de întreținere a recipientelor confecționate, ușurinței de montaj a acestora datorită greutății lor mai reduse și rezistenței în timp la coroziune atît față de agenții chimici ce sînt vehiculați în interiorul lor, cît și față de agenții atmosferici.

Experiența acumulată în fabricația acestora pînă în prezent a permis să se garanteze o serie de proprietăți de rezistență care să asigure integritatea recipienților în condițiile date. În Anglia se resimte în prezent tot mai mult necesitatea înscrierii condițiilor de execuție și de recepție într-un cod sau standard care va asigura condiții unitare de execuție și de garanție.

Înlocuirea oțelurilor inoxidabile cu rășini poliesterice este legată și de lipsa tot mai acută de nichel ce se resimte pe piața Vest europeană din ultimii doi ani. Din statisticile recente a rezultat că cel mai mare consumator de nichel este industria chimică și petrochimică, care preiau anual peste o treime din întreaga producție de oțeluri inoxidabile și peste o jumătate din producția de oțeluri înalt aliate. În anul 1969, 39% din consumul de nichel al țărilor capitaliste a fost destinată fabricației oțeluri inoxidabile, 16% oțelurilor înalt aliate, 14% oțelurilor placate, 11% oțelurilor slab aliate, 9% oțelurilor și fontelor turnate, 3% aliajelor de cupru și 8% altor scopuri.

Disputele create în cursul anului trecut între Canada și Anglia au făcut ca la un moment dat prețul nichelului să atingă peste 7 000 lire/t. Spre sfîrșitul anului 1969 situația s-a ameliorat, prețul nichelului începînd să scadă apropiindu-se de cel anterior conflictului menționat. Capacitatea de producție a țărilor capitaliste este în continuă creștere așa încît se apreciază că de la un nivel de 360 000 t/an în 1969 se estimează că se va ajunge la 450 000 t/an în 1971 și, respectiv, 715 000 t în anul 1975. Extinderile cele mai mari de capacități se efectuează în Canada, Japonia, Grecia, Africa de Sud și Australia. Pentru descoperirea unor noi zăcăminte de minereuri se efectuează o largă activitate de explorare în Guatemala, Indonezia și Noua Caledonie. Cu toate sporurile de producție prevăzute, specialiștii apreciază că în anii care urmează nu va apare un excedent de nichel care nu va putea fi consumat decît datorită faptului că în industria chimică și mai ales în cea petrochimică condițiile tot mai dese de coroziune și de temperatură impun folosirea unor aliaje noi cu un conținut tot mai ridicat de nichel. Este vorba de schimbătoarele de căldură care funcționează la temperaturi între 800 și 1 000°C în industria petrochimică, de răcitoarele din industria acidului azotic, de utilajele folosite în rafinării și instalații de piroliză care trebuie să reziste la acțiunea hidrogenului sulfurat, de rezervoare pentru acid sulfuric diluat fierbinte etc.

În fabricația acidului azotic alegerea celui mai avantajos procedeu de fabricație constituie o preocupare principală a multor publicații de specialitate recente.

O analiză comparativă a procedeelor permite să se tragă unele concluzii cu privire la alegerea procedeului celui mai convenabil în funcție de capacitatea de producție, de prețul amoniacului, precum și de alți factori.

Reacția de formare a oxizilor de azot prin oxidarea amoniacului decurge în prezența unor catalizatori de platin sau platin-rodiu, cu o singură excepție (catalizatori Girdler) cu o degajare de căldură de 216,6 kcal/mol. Această reacție nu este în mare măsură influențată de presiune. Reacțiile secundare sînt limitate prin controlul temperaturii de lucru, viteză spațială, concentrația de amoniac etc. Reacția de oxidare a oxidului de azot la bioxid de azot, de asemenea exotermă (27,1 kcal/mol), este favorizată de creșterea presiunii și de scăderea temperaturii.

Reacția de formare a acidului azotic prin absorbția bioxidului de azot în apă, de asemenea, exotermă (32,2 kcal/mol) este favorizată de creșterea presiunii și de preluarea în cît mai scurt timp a căldurii de reacție.

Ca urmare, instalațiile de acid azotic se construiesc fie cu arderea amoniacului și absorbția sub presiune, fie cu arderea amoniacului la presiunea atmosferică și absorbția oxizilor de azot la presiuni ridicate. În general se apreciază ca presiune înaltă conducerea procesului la 10 atm și ca presiune medie conducerea procesului la 5 atm, procesele decurgînd la presiunea atmosferică fiind considerate de joasă presiune.

Procedeele ce funcționează la presiune înaltă necesită investiții mai reduse ca efect al reducerii volumului utilajelor însă necesită cheltuieli de exploatare mai mari ca urmare a consumului de energie electrică necesară comprimării.

Instalațiile funcționînd la presiune joasă permit realizarea unor randamente mai mari de oxidare a amoniacului și un consum mai redus de catalizator, așa încît în cazul în care prețul amoniacului și al catalizatorului sînt ridicate se preferă alegerea procedeelor de joasă presiune pentru întreaga instalație sau cel puțin pentru oxidare.

De aceea în cazul instalațiilor de capacități mari se preferă instalațiile de presiune joasă. Aceste instalații sînt, totuși, limitate de dimensiunile maxime la care se pot realiza utilajele în cadrul unei linii tehnologice. În acest sens, dacă la o instalație de presiune înaltă capacitatea maximă de producție poate ajunge la 1 200 t/zi, în cazul instalațiilor de joasă presiune, capacitatea maximă nu depășește 600 t/zi.

În ceea ce privește calitatea acidului azotic produs, este de subliniat tendința de creștere a cererilor de acid azotic concentrat cu un conținut de minimum 98%, care în prezent se poate obține direct. În majoritatea instalațiilor obținerea acidului azotic concentrat se realizează prin absorbția oxizilor de azot în acid azotic, cu formare de bioxid de azot, care după refacere se amestecă cu volumul necesar de apă în prezența oxigenului din aer, cu formare de acid azotic. Societatea britanică Humphreys și Glasgow a realizat o variantă nouă a acestui procedeu în care absorbția bioxidului de azot în apă se face cu aer sub presiune.

În cele ce urmează se face o scurtă descriere a procedeelor larg industrializate și a indicatorilor tehnico-economici realizați

Procedeul Girdler, care este o adaptare a procedeului Dupont de presiune înaltă folosește un catalizator lipsit de platin. Prin acest procedeu se obține un acid azotic de 67%, la o presiune de 8 at. Instalațiile ce folosesc acest procedeu funcționează 345 de zile pe an din care trebuie scăzută perioada de oprire necesară înlocuirii catalizatorului care poate fi utilizat pe o perioadă de șase luni pînă la un an. Punerea în funcțiune a unei instalații noi durează mai puțin de 6 zile.

În perioada 1965—1969 s-au pus în funcțiune pe baza acestui procedeu 15 instalații a căror capacitate a variat între 48 000 și 120 000 t/an.

Costul unei instalații de 91 000 t/an acid azotic (100%) pentru realizarea unui produs de 67% este de 2,6 mil. dolari.

Structura prețului de cost a tonei de acid azotic, exprimată în dolari, este următoarea:

	Cost unitar	Consum specific	Cost/t de HNO_3
Amoniac (100%)	40 $/t	0,288 t	11,52
Catalizator	4 $/g	—	—
Total materii prime			11,52
Energie electrică	0,01 $/kWh	1,65kWh	0,02
Apă de răcire	0,007 $/m³	92 m³	0,64
Apă tehnologică	0,2 $/m³	1,4 m³	0,28
Abur saturat în rețea	1,6 $/t	0,9 t	—1,40
Total cost utilități			—0,01
Costuri fixe			7,52
Total preț de cost/t de acid azotic			19,03 $

Procedeul Chemico funcționează, de asemenea, la presiuni ridicate (8 at) în instalații cu capacitate de pînă la 800 t/zi, respectiv 260 000 t/an. Acidul azotic rezultă cu o concentrație de 60%. Costul unei instalații de 100 000 t/an acid azotic (100%) este apreciat la 1,9 mil. dolari.

Structura prețului de cost a tonei de acid azotic este următoarea:

	Cost unitar	Consum specific	Cost /t de acid azotic
Amoniac	40 $/t	0,289	11,56
Catalizatori	4 $/g	0,189	0,72
Cost total materii prime			12,28
Energie electrică	0,01 $/kWh	6,67 kWh	0,07
Apă de răcire	0,007 $/m³	112,4 m³	0,79
Apă tehnologică	0,2 $/m³	1,52 m³	0,34
Abur debitat în rețea	2 $/t	0,31 m³	—0,62
Condens debitat	0,2 $/m³	0,78 m³	—0,16
Total cost utilități			0,42
Costuri fixe			4,86
Total preț de cost/t de acid azotic			17,88 $

În perioada 1959—1969 s-au montat și pus în funcțiune în Europa, Japonia, S.U.A. 23 de instalații de acid azotic pe acest procedeu cu capacități de producție pînă la 270 000 t/an. Procedeul DSM Stamicarbon este realizat în trei variante de presiune la conversie (1,5 și 7 at) și două variante de presiune la absorbție (5 și 7 at). Costul unei instalații de 100 000 t/an acid azotic 100%, realizat la o concentrație de 50—70% este estimat la 2,1 mil. dolari pentru instalațiile care funcționează la presiunea de 7/7 at. Pentru instalațiile care funcționează la presiunea de 1/5 at costul este de 2,6 mil. dolari, iar pentru cele care funcționează la presiunea de 5/5 at, costul este de 2,4 mil. dolari la limita bateriei.

Structura preţului de cost a tonei de acid azotic pe fiecare din variante este indicată în tabela următoare:

Presiunea la conversie / Presiunea la absorbţie	Consumuri specifice 1/5	5/5	7/7	Costuri/tona de acid azotic 1/5	5/5	7/7
Amoniac, t	0,281	0,284	0,287	11,24	11,36	11,48
Catalizator, g	0,04	0,1	0,18	0,16	0,40	0,72
Total cost materii prime				11,40	11,76	12,20
Energie electrică, (kWh)	26	26	6	0,26	0,26	0,06
Apă de răcire, (m^3)	100	90	90	0,70	0,63	0,63
Apă tehnologică, (m^3)	0,33	0,68	0,31	0,06	0,14	0,06
Apă pt. turbina cu abur, (m^3)	55	55	80	0,39	0,39	0,56
Abur în reţea (t)	0,28	0,62	0,25	—0,56	—1,24	—0,50
Total cost utilităţi				0,85	0,18	0,81
Costuri fixe				5,32	5,32	5,32
Total preţ de cost, $/t				17,57	17,26	18,33

Procedeul descris este aplicat în 36 de instalaţii a căror capacitate de producţie variază între 30 000 şi 270 000 t/an acid azotic 100%.

Procedeul Grand Paroisse în varianta cu o singură presiune la conversie şi absorbţie prezintă pentru o instalaţie de 100 000 t/an acid azotic 100%, următoarele caracteristici:

— concentraţia acidului azotic, 65%;
— costul instalaţiei la limita bateriei, 1,77 mil. $;
— cantitatea de catalizator folosită, 18 kg.

Structura preţului de cost al tonei de acid azotic produsă pe o astfel de instalaţie este următoarea:

	Cost unitar	Consum specific	Cost/tona de acid azotic
Amoniac	40 $/t	0,286	11,44
Catalizator	4 $/g	0,120	0,48
Apă de proces	0,20 $/$m^3$	0,250	0,05
Combustibil	25 $/t	0,050	1,25
Cost total materii prime			13,22
Energie electrică	0,01 $/kWh	11,5	0,12
Apă de răcire	0,007 $/$m^3$	200	1,40
Apă de condens	0,20 $/$m^3$	0,560	0,11
Abur în reţea	2 $/t	0,5	—1,00
Total cost utilităţi			0,63
Costuri fixe			5,14
Total cost dolari/t			18,99

Este de menţionat faptul că acelaşi procedeu, folosind presiuni diferite la conversii şi la absorbţie (varianta DUAL), duce la un preţ de cost de 15,46 dolari/t pentru o instalaţie de 363 000 t/an acid azotic 100% în cazul fabricării unui acid de 55% şi 15,55 dolari/t în cazul fabricării unui acid de 67%. La instalaţii de o astfel de capacitate, costul instalaţiei la limita bateriei este estimat la 3,6 mil. dolari în primul caz şi la 3,96 mil. dolari în al doilea caz.

Procedeul Fauser-Montedison este realizat în două variante; în prima, instalaţia funcţionează la o presiune de 5—6 at, în timp ce în a doua oxidarea decurge la 5—6 at, iar absorbţia la 9—11 at. Instalaţiile care folosesc varianta I merg pînă la capacităţi de 500 t/zi acid azotic 100% producînd acid de 58—60%. În instalaţiile de acio azotic de capacităţi între 700 şi 1 000 t/zi, şi pentru concentraţii de pînă la 65% se foloseşte varianta a II-a.

În cazul unei instalaţii de 100 000 t/an acid azotic 100%, funcţionînt la 5—6 at, şi realizînd un acid de 58%, costul instalaţiei este estimat la 1,76 mil. dolari.

Structura preţului de cost a tonei de acid azotic este următoarea:

	Cost unitar	Consum specific	Cost/tona de acid azotic
Amoniac	40 $/t	0,283	11,32
Catalizator	4 $/g	0,12	0,48
Apă de proces	0,2 $/$m^3$	0,40	0,08
Total cost materii prime			11,88
Energie electrică	0,01 $/kWh	13	0,13
Apă de răcire	0,007 $/$m^3$	160	1,12
Apă de condens	0,2 $/$m^3$	0,40	0,08
Abur în reţea	2 $/t	0,30	—0,60
Total cost utilităţi			0,73
Costuri fixe			5,06
Total cost dolari/t			17,67

★ ★ ★

★

R. S. Cehoslovacia va importa din Japonia de la firma Teijin Ltd., începînd cu anul 1971 echipament industrial în valoare de 2,5 mil. dolari, necesar construirii unei fabrici de fibre poliesterice cu o capacitate anuală de 8 000 t. Instalaţia va lucra după procedeul firmei furnizoare, care permite obţinerea unor fibre cu proprietăţi îmbunătăţite, în special în ceea ce priveşte absorbţia coloranţilor.

★

Anglia a limitat în cursul anului 1969 consumul de pesticide persistente de tipul hidrocarburilor clorurate, ca urmare a creşterii concentraţiei remanente a acestora, fiind astfel a patra ţară Vest Europeană care a adoptat asemenea măsuri. Pentru anul în curs se prevede în continuare o micşorare cu 20%.

★

În S.U.A. s-au încheiat cu rezultate satisfăcătoare experienţele privind folosirea a două noi medicamente în combaterea cancerului la animale. Acestea sînt BCNU 1,3 *bis* (2-cloroetil) 1-nitrozourea şi DIC 5-(3,3-dimetil-1-triazeno) imidazole-4-carboxamide şi au fost sintetizate prima dată în Laboratoarele de Cercetări de la Birmingham Alabama.

Ambele produse se cercetează clinic la: Institutul pentru Sănătate şi Institutul Naţional pentru Cancer Bethesda — BCNU se foloseşte la ameliorarea unor tumori ale creerului, în maladia Hodgkins şi în mai multe tipuri de leucemii la om. DIC se experimentează în tumorile maligne şi în cancerul pulmonar.

★

BASF — din Republica Federală a Germaniei investeşte în cadrul complexului petrochimic de la Ludwigshafen 50 mil. dolari, pentru construirea unei rafinării şi a două instalaţii, care vor produce anual 400 000 t etilenă şi 300 000 t propilenă. Construcţia noilor instalaţii va începe în curînd.

★

Olanda, Anglia şi Republica Federală a Germaniei au încheiat un acord de colaborare privind construirea unor uzine pentru îmbogăţirea uraniului după metoda centrifugării cu gaze, tehnologie foarte modernă şi de a cărei punere la punct se ocupă şi Japonia. Cele trei ţări au hotărît construirea a două uzine una la Capenhurst-Anglia şi alta la Almelo în Olanda, în Germania fiind centru de proiectare şi inginerie. Se prevede ca şi alte ţări ca, de exemplu, Belgia şi Danemarca vor aderala acest program.

★

Uniunea Sovietică construieşte la Wladimir o fabrică pentru producerea foliilor din poliester folosite în industria fotografică şi electrotehnică. Aceasta se realizează cu ajutorul firmei engleze Simon-Carves şi va

începe să producă în anul 1974. Investiţiile se ridică la 12,6 mil. lire sterline.

★

În Israel se construiesc pînă în anul 1973 două rafinării cu o capacitate totală anuală de 3,5 mil. t şi vor costa 36 mil. dolari. Acestea vor fi amplasate în portul Ashdod în apropierea conductei ce transportă petrolul de la Eilat la Ashkalon. Darea în funcţiune este planificată pentru jumătatea anului 1973. Rafinăriile vor aproviziona cu materie primă un mare complex chimic prevăzut a produce pentru export şi care va avea în prima etapă o capacitate de 150 000 t/an etilenă şi 340 000 t diclorură de etilen.

★

Pe baza unui acord tehnic între Irak şi Polonia, aceasta din urmă va da asistenţă tehnică la exploatarea zăcămintelor de sulf de la Mishracq.
În prima etapă se vor extrage anual 250—300 000 t minereu urmînd să ajungă foarte repede la 1 000 000 t.

★

În Belgia la Geel a fost dată în funcţiune o fabrică ce va produce anual 100 000 t acid tereftalic şi dimetiltereftalat folosind ca materie primă para-xilen şi metanol. Instalaţia a costat 2 mil. franci belgieni.

★

Producţia de acid florhidric a Statelor Unite a crescut în 1969 cu 12% faţă de anul 1968 şi anume, de la 244 000 t a ajuns la 273 000 t. Aceasta se datoreşte în principal cererii în industria aluminiului. Peste 39% din producţia de acid florhidric se consumă la fabricarea fluorurii de aluminiu şi a criolitei folosite la obţinerea electrolitică a aluminiului.
În viitor, însă, producţia de acid florhidric va creşte mai puţin, ca urmare a unor noi procedee de fabricare a fluorurii de aluminiu şi criolitei puse la punct la Societatea Acoa, folosind ca materie primă acidul hexafluosilicic.
O fabrică ce va lucra după acest nou procedeu este în construcţie la Polk County-Florida şi urmează să intre în funcţiune cel mai tîrziu în a doua jumătate a anului 1970.

★

Pe plan mondial se resimte lipsa de melamină. În Statele Unite preţul acesteia a crescut cu 20%, iar în Europa se înregistrează aceeaşi tendinţă de majorare. Se apreciază o creştere a consumului cu 7% pentru Europa şi America şi 20% pentru Japonia. Instalaţii mari de capacităţi 20 000 la 30 000 t/an sînt deja în construcţie într-o serie de ţări, folosind ureea ca materie primă.
Procedeul pornind de la cianamida de calciu se dovedeşte tot mai mult a fi neeconomic.

★

În R. S. Cehoslovacia la Sala se construieşte în cadrul combinatului „Duslo N. P." o mare fabrică de amoniac cu o capacitate zilnică de 1 000 t şi una de uree de 600 t/zi, cu asistenţa tehnică a Societăţii Uhde. Acestea vor costa 90 mil. DM şi vor fi date în producţie în anul 1972.
Ca materie primă se va utiliza gazul natural care va fi convertit cu vapori de apă după procedeul ICI. Ureea va lucra după metoda „Stripping" a societăţii Stamicarbon.

★

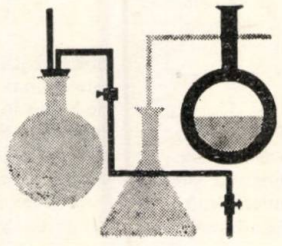
În Republica Federală a Germaniei, Societatea BASF a contractat cu firma „Linde AG" cea mai mare instalaţie din lume privind distilarea aerului.
Aceasta va avea o capacitate anuală de 40 000 N m^3 oxigen, 10 000 N m^3 azot şi 1 200 N m^3 argon. Oxigenul cu o puritate de 99,5% va fi folosit în diverse procese de sinteză. Instalaţia va produce în anul 1972 şi costă 30 mil. DM.

★

R. S. F. Iugoslavia, R. P. Ungară, R. S. Cehoslovacia şi R. P. Polonă construiesc în comun o conductă pentru transportul petrolului ce se descarcă în portul Bakar de la marea Adriatică adus din Orientul apropiat. Aceasta va avea o lungime de 900 km şi costă 330 mil. DM. R. S. F. Iugoslavia, va fi astfel aprovizionată cu 10 mil. t petrol, R. S. Cehoslovacia, cu 5 mil. t, iar R. P. Polonă şi R. P. Ungară fiecare cu 2 mil. t.
Darea în exploatare este planificată pentru anul 1974.

★

În Anglia la Billingham este în construcţie cea de a doua mare uzină care va produce 360 000 t/an azotat de amoniu neaglomerabil, cunoscut sub denumirea de Nitram. Aceasta va fi proiectată şi realizată de ICI după un procedeu propriu şi va începe să producă în anul 1971.
Prima uzină de acest fel a fost construită în 1965 la Severniside şi produce fără dificultăţi. Licenţa procesului a fost cedată firmei Uhde în mai 1969 pentru realizarea în Grecia a unei fabrici de 150 000 t/an.



DOCUMENTARE · DOCUMENTARE · DOCUMENTARE

CHIMIE FIZICĂ. CINETICĂ. CATALIZĂ

Determinarea solubilității CO_2 în apă. Se prezintă o relație cantitativă empirică între valoarea *p*H-ului și concentrația de CO_2 în faza lichidă în cazul sistemului apă—CO_2—aer, în coloane cu umplutură. Cu ajutorul acestei relații se poate obține o determinare rapidă a solubilității CO_2 în apă. Pe bază de date statistice se stabilește corelația între coeficienții Henry și dependența lor de temperatură.

Böxkes, W. și Emig, G., Chem. Ingr.-Tech. **41**, nr. 23, dec. 1969, p. 1 273—1 276.

Metodă semiempirică pentru calcularea aproximativă a echilibrului vapori—lichid al unor amestecuri binare alcool—hidrocarbură. În continuarea unor lucrări anterioare, în care echilibrul vapori—lichid al unui amestec etanol-hidrocarbură ar putea fi calculat după un model bazat pe premisa că etanolul este un amestec binar ideal de molecule de alcool monomer și dimer, și deci amestecul lui cu hidrocarburi este un amestec ternar, s-a stabilit un procedeu semiempiric pentru calcularea datelor de echilibru vapori—lichid pentru amestecuri alcooli—hidrocarburi. Cunoscîndu-se proprietățile unor amestecuri de referință alcool—hidrocarbură, se pot calcula echilibrele vapori—lichid pentru toate amestecurile binare ale alcoolului cu oricare hidrocarbură, dacă se știe parametrul de solubilitate Hildebrand al hidrocarburii respective. Eroarea datelor de echilibru calculate este de $\pm 3\%$ molar.
Metoda de calcul preconizată este adecuată pentru determinarea datelor tuturor amestecurilor binare, necesare la calcularea rectificării unor amestecuri multicomponente de hidrocarburi și alcooli.

Ratkovics, F. și Mészáros, L., Acta. Chim. Acad. Sci. Hung., **63**, nr. 2, 1970, p. 129—141.

Echilibrele de fază și analiza termodinamică a soluțiilor solide complexe. Pe bază de date experimentale și de literatură, referitoare la soluțiile solide $Me^{2+}Fe_x^{3+}Me_{2-x}^{3+}O_4$ (în care Me^{2+} = Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Cu și Me^{3+} = Al, V, Cr) se face o clasificare a echilibrelor de fază în procesele de formare și disociere a soluțiilor solide ale oxizilor complecși. Se descriu echilibrele oxizilor de tip $MeO_{1+\delta}$ cu deficit variabil de oxigen, soluțiilor solide tip MeO—metal—oxigen, soluțiilor solide de tip spinelic de diverse tipuri în echilibru cu faze oxidice diverse etc. Se dau metodele de calcul al activității componenților pe exemplul soluției solide magnetit-cromit de fier.

Balakirev, V. F., Dobrovinski, R. I., Men, A. N. și Ciujarov, G. I., J. Fiz. Him., **43**, nr. 12, dec. 1969, p. 3 076—3 079.

Influența efectului de solubilitate în gazul purtător asupra capacității de adsorbție. Se măsoară rolul efectului de solubilitate în gazul purtător în cazul sistemului bioxid de carbon—aer—silicagel tip KSM la —120°C și la presiuni de 25—150 at.
Efectul (interacțiunea în fază gazoasă între componentul adsorbit cu moleculele gazului purtător, cu modificarea entalpiei și entropiei de adsorbție), suprapus altor fenomene, ca modificarea parțială a caracteristicilor termodinamice ale substanței în fază adsorbită etc., modifică în mod sensibil comportarea sistemelor de acest tip. Scăderea adsorbției la ridicarea presiunii se poate explica prin influența gazului purtător (aer) asupra potențialului chimic al substanței adsorbite. Se dau corelările cantitative, folosindu-se ecuația Langmuir și valorile numerice ale coeficienților din ecuație, permițînd calculul adsorbției CO_2 în sistemul studiat.

Vaghin, E. V., Dokl. Akad. Nauk. S.S.S.R, Ser. Him., **189**, nr. 3, dec. 1969, p. 566—567.

Utilizarea spectrometriei de masă la studiul cineticii și mecanismului descompunerii substanțelor solide. Se analizează posibilitățile folosirii spectrometriei de masă la studiul cineticii și mecanismului descompunerii substanțelor solide. Se descriu diverse scheme de instalații adaptate acestui scop (montajul încălzirii la sursa de ioni a spectrometrului de masă cu timp de trecere, camera de ardere cu sursă de ioni, montaj pentru studiul descompunerii substanțelor solide în apropierea sursei de ioni, instalația pentru studiul cineticii și mecanismului mecanodestrucției polimerilor cu ajutorul spectrometrului de masă cu timp de trecere), arătîndu-se avantajele spectrometrelor de masă dinamice. Se discută procesele de descompunere a substanțelor anorganice solide, reacțiile ce au loc la temperatură ridicată la arderea combustibililor solizi, la termo- și mecanodestrucția polimerilor. Lucrarea are 73 de referințe bibibliografice.

Korobeinicev, O. P., Usp. Him., **38**, nr. 12, dec. 1969, p. 2 113—2 128.

Cinetica izomerizării lactim-lactamă în vapori, studiată prin metoda spectrelor I.R. În timp ce pentru substanțe ca 5,6-dimetil-2-piridona, 6-brompiridona, 6-clorpiridona, 4-metil-6-oxi-7-azoindolin intensitatea benzilor de absorbție în I.R., caracteristice pentru forma lactamică ($\nu_{E=O}$, ν_{NH}) și lactimică (ν_{OH}) nu depind de timpul de retenție și variază puțin cu temperatura, în cazul 4-metil-6-oxi-2,3-dihidro-7-azobenzofuranului această variație, la temperaturi peste 620°K este importantă și permite urmărirea cineticii tautomerizării. Se dă ecuația corelînd constantele de viteză ale celor două reacții inverse cu densitățile optice ale benzilor respective. Cinetica — aproximativă — este de ordinul întîi în ambele sensuri, pentru ecuația Arrhenius a reacției lactim—lactamă. Se determină factorul preexponențial $6 \cdot 10^{-5}$ s^{-1} și energia de activare de 28 kcal/mol. Dispersia mare a datelor experimentale nu permite calculul acestor parametrii pentru reacția inversă, se apreciază doar că energia de activare este mică. Se propune un mecanism al reacției.

Levin, E. S. și Radionova, G. N. Dokl., Akad. Nauk. S.S.S.R., Ser Him., **189**, nr. 2, dec. 1969, p. 326—329.

Activitatea și selectivitatea izotermică în pelete de catalizatori „proaspeți" și „îmbătrîniți". În continuarea lucrărilor în care s-a analizat influența aspectului porilor asupra activității și selectivității unor catalizatori, au fost deduse expresii generale care leagă activitatea catalitică și selectivitatea unor pelete de catalizatori pentru secvența reacției izoterme $A \rightarrow B \rightarrow C$ de caracteristicile geometrice ale macromicroporozității peletelor de catalizator. Metoda introduce un nou model pentru sistemul macro-microporos, avînd forma de „ink bottle" (sticlă de cerneală). Au fost evaluate variațiile de activitate și selectivitate cu creșterea „îmbătrînirii" catalizatorilor.
Pe baza influenței factorilor geometrici asupra caracteristicilor catalitice se poate stabili epuizarea completă a peletelor de catalizatori.

Ferraiolo, G. și Beruto, D., Chim. Ind. (Milano), Ing. Chim. Ital., **5**, nr. 12, dec. 1969, p. 165—170.

Cercetarea modificărilor care au loc în timpul funcționării în catalizatorii industriali de vanadiu folosiți pentru oxidarea SO_3. Cercetarea porozității și studiul termodiferențial al diferitelor tipuri de catalizatori industriali de vanadiu folosiți pentru oxidarea SO_2 au arătat că în urma funcționării toți catalizatorii cercetați au prezentat o structură asemănătoare, caracterizată prin prezența maximă a porilor cu razele de 7 000—40 000 Å. Toate încercările au dovedit că în urma unei funcționări de lungă durată are loc o mărire a gradului de utilizare a suprafeței interioare a catalizatorilor.

Barcicki, J., Jastkowiak, M. și Wojnowski, A., Przem. Chem., **48**, nr. 12, dec. 1969, p. 731—734.

Structura capilară a catalizatorilor utilizați pentru deshidratarea etilbenzenului pînă la stiren. S-au determinat: volumele capilarelor, suprafețele specifice și curbele de repartiție a porilor, pentru o serie de catalizatori din R. P. Polonă și de import, utilizați în procesul industrial de deshidratare a etilbenzenului pînă la stiren. Catalizatorii industriali de fier, folosiți pentru procesul de deshidratare menționat, constituie sisteme complexe, bidisperse, care conțin, în afară de compuși de fier și potasiu, cantități variabile de promotor

(compuşi de Cr, Ca, Al, Mg ş.a.). În structura acestor catalizatori predomină macrocapilarele, iar suprafaţa lor specifică are valori mai mici de 10 m^2/g.

Berak, J. M., Scharf, E., Wozniakiewicz-Baj, M., Jelanek, Z., Lazewski, T. şi Kehl, B., Przem. Chem., **48**, nr. 12, dec. 1969, p. 725–730.

4-Dimetilaminopiridina, un foarte activ catalizator de acilare. 4-Dimetilaminopiridina ca atare sau în amestec cu trietilamina este un remarcabil catalizator de acilare, mult superior piridinei. Se dau exemple de C-acilarea alcoolilor terţiari (*terţ*-butanol, 1-metil-1-ciclohexanol cu anhidridă acetică), cu randamente de 60–86%, în 14 ore, la temperatura camerei. Ca exemple de C-acilare se dau C-acilarea oxazol-5-onelor la 4-acil-oxazol-5-one, care decurge în cîteva minute cu cantităţi minime de catalizatori; toată secvenţa reacţiei Dakin-West este atît de accelerată încît se poate efectua la temperatura camerei.

Steglich, W. şi Höfle, G., Angew. Chem., **81**, nr. 23, dec. 1969, p. 1001.

INGINERIE CHIMICĂ

Bazele teoriei reactoarelor chimice. Se propune o sistematizare a diferitelor tipuri de reactoare chimice pe baza modului de funcţionare şi se caracterizează proprietăţile lor fundamentale. Se dau ecuaţiile cinetice, termice şi constructive necesare pentru proiectarea reactoarelor şi se arată modul de rezolvare a diferitelor sisteme de ecuaţii în vederea obţinerii datelor necesare pentru proiectarea reactoarelor chimice.

Szarawara, J., Przem. Chem., **48**, nr. 12, dec. 1969, p. 720–724.

Modelul matematic pentru procesul continuu de prăjire a feronichelului în strat fluidizat. A fost construit un model matematic pentru procesul continuu de prăjire selectivă a feronichelului în strat fluidizat, luîndu-se în consideraţie relaţiile reciproce între bilanţul termic, caracteristicile hidrodinamice ale aparatului şi parametrii fizico-chimici ai procesului. Modelul elaborat permite aprofundarea studiului procesului de prăjire a feronichelului în strat fluidizat şi elaborarea unui sistem de automatizare a procesului. Se dă schema structurală a modelului.

Lisovski, D. I., Ivanov, V. A., Şapirovski, M. R., Guldin, V. I. şi Mitkevici, I. D., Izv. Vissih Ucebn. Zavedenii, Tvetn. Metallurghia, **12**, nr. 6, 1969, p. 152–157.

COROZIUNE

Coroziunea zincului în apă caldă aflată sub presiune. Încercările efectuate în vederea determinării rezistenţei la coroziune a zincului în apă distilată, saturată cu aer şi liberă de CO_2, la presiuni pînă la 4 at, au arătat că viteza de coroziune a metalului trece prin două maxime: primul la 30–40°C şi al doilea la 65–70°C. Valorile acestor maxime variază în mod diferit cu presiunea, şi anume: pînă la temperatura de 60°C coroziunea se prezintă ca un fenomen local, cu maximum de puncte de coroziune la 40°C; la temperaturi mai mici de 40°C nu apar de loc fenomene de coroziune. Pînă la 60°C produsele coroziunii sînt amorfe, iar la temperaturi mai ridicate se constată formarea ZnO cristalin.

Grubitsch, H., Werkstoffe Korrosion, **20**, nr. 11, noiemb., 1969, p. 949–954.

CHIMIE ANORGANICĂ

Extracţia cuprului bivalent din soluţii clorhidrice cu tributilfosfat. S-a cercetat extracţia Cu^{2+} cu ajutorul tributilfosfatului din soluţii clorhidrice de HCl, LiCl şi $CaCl_2$ şi s-a stabilit că într-un interval larg de concentraţii ale clorurilor cuprul bivalent se extrage sub formă de acidocomplecşi, ai căror anioni au compoziţia $CuCl_4^{2-}$. Complecşii extraşi sînt solvataţi în fază organică cu două molecule ale agentului de extracţie, independent de natura clorurilor utilizate şi de concentraţia HCl în limitele 4,58–9,16 moli HCl/l. Acidul extras, H_2CuCl_2, este hidratat cu o cantitate variabilă de apă, în funcţie de condiţiile de lucru.

Trofimov, I. M. şi Belousov, E. A., J. Neorg. Him., **14**, nr. 12, dec. 1969, p. 3 362–3 368.

Precipitarea simultană a sulfurilor de indiu, galiu şi bismut din soluţii de acid clorhidric. S-a cercetat sistemul ternar format din sulfurile de indiu, galiu şi bismut precipitate din soluţie HCl 1n. În cazul precipitării simultane, sulfurile de indiu şi bismut formează împreună o serie de soluţii solide, al căror domeniu de stabilitate depinde de concentraţia metalelor corespunzătoare în soluţie. Trecerea galiului în precipitatul de sulfuri are loc sub forma sulfurilor duble $2Ga_2S_3 \cdot 5Bi_2S_3$, $Ga_2S_3 \cdot Bi_2S_3$, $3Ga_2S_3 \cdot Bi_2S_3$ şi $6Ga_2S_3 \cdot Bi_2S_3$ a căror stabilitate scade cu creşterea temperaturii.

Ceaus, I. S., Kotova, L. B. şi Şeka, I. A., Neorgan. Materiali, **5**, nr. 12, dec. 1969, p. 2 110–2 114.

Obţinerea borurilor pure, libere de carbon, prin metoda carbotermică. A fost pus la punct procedeul de obţinere în două etape a borurilor de zirconiu, molibden şi crom, de puritate ridicată, practic lipsite de carbon şi oxigen. În prima etapă a procesului are loc reducerea cu cărbune a amestecului de oxid metalic şi oxid de bor ($MO + B_2O_3 + C \rightarrow M_x B_y + CO$), iar în etapa a doua se rafinează borura metalică prin încălzire în vid, în prezenţa unor mici adausuri de metal corespunzător şi bor metalic. În vederea realizării unei purificări avansate se recomandă efectuarea procesului la temperaturi ridicate: 1800°C pentru borura de crom; 1900°C pentru borurile de molibden si zirconiu.

Meerson, G. A. şi Gorbunov, A. E., Neorgan. Materiali, **5**, nr. 12 dec. 1969, p. 2 075–2 082.

Sistematica reacţiilor de distribuţie a cationilor anorganici. Pe exemplul tiocianatului de cobalt se analizează metodele de extracţie a cationilor anorganici şi limitele lor; se dau indicaţii asupra speciilor extrase. Ca agenţi de extracţie se folosesc cetone şi triesteri fosforici, folosirea diesterilor fosforici şi a aminelor făcînd obiectul unor alte lucrări. Se descriu metodele de determinare a compoziţiei compuşilor extraşi: metoda rapoartelor moleculare, metoda logaritmică, metoda lineară, metoda variaţiei continue, comparaţia spectrelor. Se discută determinarea constantelor de complex în soluţie. Metodele sînt aplicate la extracţia tiocianatului de cobalt şi extinse, — demonstrîndu-se posibilităţile lor analitice —, la fracţionarea extractivă a Hg, Bi, Cd, In şi Zn.

Specker, H. şi Kettrup, A., Angew. Chem., **81**, nr. 22, noiemb. 1969, p. 888–895.

Organogermil-, organostanil- şi organoplumbil-fosfine, -arsine, -stibine şi -bismutine. Se prezintă chimia principalilor compuşi covalenţi organometalici ai elementelor din grupa a IV-a principală cu fosforul, arsenul, antimoniul şi bismutul, compuşi cunoscuţi de puţin timp. Se descrie sinteza organogermil-, stanil- şi plumbil-fosfinelor, proprietăţile fizice ale acestora, proprietăţile chimice şi reacţiile de oxidare, hidroliză, inserţie polară (de exemplu, a sulfurii de carbon între Ge, respectiv Sn, şi P cu formare de derivaţi germil- (respectiv stanil-) fosfinoditioformiaţi), adiţie la duble legături olefinice, formarea de săruri de fosfoniu, sinteza fenilfosfinelor oligomere şi a complecşilor metalelor de tranziţie. În mod asemănător sînt trataţi compuşii conţinînd legături covalente Ge–As, Sn–As, Pb–As, Ge–Sb, Sn–Sb, Pb–Sb, Ge–Bi, Sn–Bi şi Pb–Bi. Stabilitatea lor este pusă în legătură cu participarea $(p \rightarrow d)_\pi$.
Lucrarea are 105 referinţe bibliografice.

Schumann, H., Angew. Chem., **81**, nr. 23, dec. 1969, p. 970–983.

INDUSTRIE ANORGANICĂ

Obţinerea de oxigen prin reacţia dintre superoxid de potasiu şi apă de mare. Uşurinţa cu care potasiul reacţionează cu apă îl face să fie o sursă convenabilă de oxigen pentru scopuri marine. S-a studiat reacţia dintre superoxidul de potasiu (KO_2) şi apa de mare sintetică, din care rezultă oxigen, care se dezvoltă cu o viteză relativ ridicată, şi peroxid de hidrogen, care la rîndul lui se poate descompune în apă şi oxigen. S-a urmărit cinetica dezvoltării oxigenului, respectiv, constanta de viteză la diferite temperaturi (10–24°C) şi concentraţii de KOH (0–3n). S-a constatat că un adaos de $FeCl_3$ în soluţie favorizează viteza de descompunere a peroxidului de hidrogen (o măreşte de şapte ori).
Oxigenul obţinut pe această cale este destul de pur.

Manganaro, J. L., Ind. Eng. Chem., Process Design. Develop., **9**, nr. 1, ian. 1970, p. 1–5.

Influența hidroxidului de potasiu asupra purității și granulației $Al(OH)_3$ obținut prin carbonatare. Prin adăugarea în soluția de aluminați a K_2CO_3 sau a sării duble $K_2CO_3.Na_2CO_3$ se îmbunătățește sensibil puritatea hidroxidului de aluminiu obținut prin carbonatare. Astfel, în cazul prezenței în soluții a 35 g/l K_2O, se obține un grad de carbonatare de 95%, la un conținut de SiO_2 (raportat la Al_2O_3) de 0,1%. În cazul uzinelor de alumină care folosesc drept materie primă nefelina se recomandă utilizarea drept adaos a carbonatului dublu de sodiu și potasiu, prezența căruia nu modifică fluxul tehnologic normal al procesului industrial.

Lainer, A. I., Kolenkova, M. A. și Kotieva, L. U., Izv. Vișșih Ucebn. Zavadenii, Țvetn. Metallurghia, **12**, nr. 6, 1969, p. 34–39.

METALE NEFEROASE ȘI RARE

Obținerea și proprietățile pulberilor disperse de nichel. Pulberi de nichel cu un grad înalt de dispersie s-au obținut prin reducerea cu hidrogen pur a următorilor compuși: NiO; $NiCl_2.6H_2O$; $NiCO_3$. $2Ni(OH)_2$. $4H_2O$. S-au stabilit temperaturi optime de reducere: pentru oxidul de nichel 450°C; pentru clorura de nichel 400°C; pentru carbonatul de nichel 350°C. În toate cazurile durata optimă a reducerii a fost de două ore. Pulberile obținute prezentau un grad de dispersie ridicat, având dimensiuni de 2–3,6 μ, greutate volumară de 0,71–1,56 g/cm³ și o bună capacitate de compactizare prin presare.

Samsonov, G. V., Boico, P. A. și Kondratenko, A. M., Țvetn. Metalli, **42**, nr. 12, dec. 1969, p. 19–23.

SUBSTANȚE PURE · SEMICONDUCTOARE

Solubilizarea germaniului în soluții clorhidrice de clorură ferică. În vederea precizării unor date privitor la tehnologia decapării germaniului monocristalin și a germaniului aliat s-a cercetat viteza de solubilizare a germaniului pur și aliat cu antimoniu, la temperaturi de 60–90°C, în soluții HCl 7n care conțineau 1,82 mol/l $FeCl_3$. Energiile de activare pentru procesul de dizolvare a germaniului pur și aliat cu antimoniu sînt de 18,3–13,8 kcal/mol. Viteza de dizolvare a germaniului aliat în soluțiile de compoziția indicată crește proporțional cu creșterea conținutului metalului de aliere (antimoniul).

Krapuhin, V. V., Timofeev, V. A., Izv. Vișșih Ucebn. Zavadenii, Țvetn. Metallurghia, **12**, nr. 6, 1969, p. 49–51.

CHIMIE ORGANICĂ

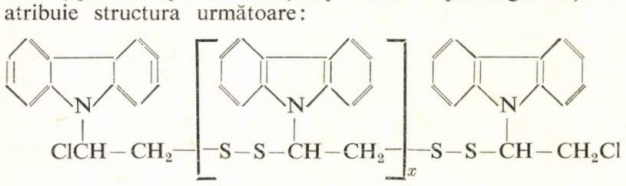
Dehidrogenarea metaciclohexanolilor pe catalizatori de cupru. S-a cercetat dehidrogenarea într-un reactor special, cu recirculație, a stereoizomerilor individuali a 2,3 și 4-metil-ciclohexanolilor pe catalizatori de cupru, la temperaturi de 200–250°C. Constantele vitezelor de dehidrogenare a stereoizomerilor cercetați descresc în seria:

$$cis\text{-}2\text{-}CH_3C_6H_{10}OH \gg trans\text{-}2\text{-}CH_3C_6H_{10}OH =$$
$$= cis\text{-}4\text{-}CH_3C_6H_{10}OH > trans\text{-}4\text{-}CH_3C_6H_{10}OH.$$

Nu s-au stabilit diferențe între constantele vitezelor de dehidrogenare a izomerilor *cis*- și *trans*-3-metilciclohexanolilor.

Medonos, V., Ružicka, V. și Protivova, V., Chem. Prûmysl, **19/44**, nr. 12, dec. 1969, p. 544–548.

O nouă reacție a N-vinilcarbazolului cu monoclorura de sulf. În soluție de tetraclorură de carbon, N-vinilcarbazolul reacționează cu S_2Cl_2, cu degajare de clor, dar fără separare de sulf. Din soluție se izolează un produs cu caracter polimeric, cu masă moleculară de circa 1300 și căruia, pe baza spectrului IR, după reducere polarografică, i se atribuie structura următoare:



Produsul conține circa 2% clor, probabil în grupele terminale.

Pielichowski, J., Angew. Chem., **81**, nr. 22, noiemb. 1969, p. 896–897.

Acilarea hidrazinei și a derivaților ei substituiți cu compuși ai acizilor monobazici α,β-nesaturați. Se dau informații de literatură referitoare la formarea hidrazidelor acizilor α,β-nesaturați monobazici, precum și a compușilor heterociclici cu cicluri de 5 atomi prin reacția hidrazinei și a derivaților ei mono- și dialchilsubstituiți cu compuși ai acizilor nesaturați monobazici. Se discută succesiv acilarea hidrazinei și a monoalchil- (sau fenil-) hidrazinei cu formare de pirazolidone substituite, de pirazolone (prin oxidare cu oxigen atmosferic) etc., apoi reacțiile derivaților acizilor α,β-nesaturați cu hidrazine nesimetric disubstituite. În această din urmă reacție se formează o întreagă gamă de produși, în funcție de tipul de derivat al acidului: dialchilhidrazidele acizilor și pirazolinoxizi, săruri ale pirazolinelor substituite etc. Se descriu structura și proprietățile chimice ale substanțelor obținute, precum și utilizările lor (în domeniul sintezei polielectroliților macromoleculari, a schimbătorilor de ioni, în chimia analitică etc.).

Lucrarea are 97 referințe bibliografice.

Sokolova, T. A. și Zapevalova, N. P., Usp. Him., **38**, nr. 12, dec. 1969, p. 2 239–2 248.

Perfluoralchilfenilendiizocianați și derivații lor. Prin dinitrarea în prezența acidului sulfuric oleum a perfluoralchilbenzenilor (alchil = metil, *n*-propil) urmată de reducerea cu fier și acid clorhidric, se obțin perfluoralchildiaminele izomere corespunzătoare. Reacția cu fosgen, cu randamente depinzînd de natura dizolvantului și atingînd 80% în cazul dioxanului, duce la perfluoralchildiizocianați. Se studiază atît reacțiile aminelor, cît și ale diizocianaților (acetilare, formarea de uretani cu metanol, de uree disubstituite). Se descriu proprietățile unor compuși noi din seria 1-trifluor-3,5-*bis*-(alchiluretano)-benzenilor (alchil = metil, izopropil, *n*-butil) și a 1-trifluormetil-3,5 (respectiv 2,5)-bis-(alchilureo)-benzenilor. În cursul sintezelor nu s-au observat fenomene de împiedicare sterică datorite grupărilor perfluoralchil.

Malicenko, B. F. și Țipina, O. N., J. Obsc. Him., **39**, nr. 11, noiemb. 1969, p. 2 515–2 519.

Sinteza eteraților tri-*n*-propil- și tri-*n*-butilaluminiului. Extinzîndu-se metoda pusă la punct pentru derivații trietilaluminiului, se sintetizează fenetolații, di-*n*-butileteraților, ciclohexiletileteraților, dioxanații, tetrahidrofuranații și benziletileteraților tri-*n*-propil- și tri-*n*-butilaluminiului. Se dau condițiile optime (reacția aliajului Al–Mg sau a amestecului Al–Mg cu halogenura de alchil în *n*-octan, în prezența eterului sau dislocuirea fenetolului din fenetolat de către un alt eter) pentru fiecare din compușii citați. Se ating randamente de 65–100%. Se discută influența temperaturii (la temperaturi prea scăzute în produs există halogen), a gradului de mărunțire a componenților metalici, a raportului reactanților etc. Complecșii obținuți sînt stabili în absența aerului și umidității, distilabili fără descompunere la 1–5 mm Hg și termostabili pînă la 150–200°C.

Mardikin, V. P., Gaponik, P. N., Voronina, N. V. și Gaponik, L. V., J. Obsc. Him., **39**, nr. 11, noiemb., 1969, p. 2 475–2 478.

Menținerea simetriei orbitale. Se discută pe larg aplicațiile unui principiu teoretic fundamental al chimiei organice teoretice moderne, și anume că decurg ușor acele reacții cînd între proprietățile de simetrie orbitală ale reactanților și produșilor de reacție există concordanță, decurgînd dificil reacțiile în care lipsește această concordanță, la reacțiile sincrone păstrîndu-se simetria orbitală. După unele considerente teoretice (orbitali și legătură chimică, diagrame de corelare și construcția lor, teoria reacțiilor electrociclice) se examinează exemple din acest ultim tip, cicloadițiile și cicloreversiunile de diverse tipuri, reacțiile sigmatrope, transferul și eliminarea de grupe, efectele secundare, reacțiile cheletrope etc. Lucrarea are 262 referințe bibliografice.

Woodward, R. B. și Hoffmann, R., Angew. Chem., **81**, nr. 21, noiemb. 1969, p. 797–869.

Oxidarea metanolului cu catalizator bioxid de mangan-trioxid de molibden. Oxidarea selectivă, cu aer, a metanolului la formaldehidă este de o deosebită importanță industrială. În mod obișnuit se folosesc în acest scop două tipuri de catalizatori: argint metalic, oxizi metalici sau amestecurile lor. Autorii, studiind activitatea catalitică a trioxidului de molibden, pentoxidului de vanadiu și bioxidului de mangan, asupra oxidării metanolului la formaldehidă, au stabilit reali-

zarea unor conversii optime la folosirea unui amestec de 80% trioxid de molibden şi 20% bioxid de mangan.
În lucrare se prezintă influenţa unui număr de variabile asupra conversiei metanolului la formaldehidă în prezenţa acestui catalizator. Cercetările au fost efectuate la 250–460°C, la presiune atmosferică şi viteze volumare de $9{,}6 \cdot 10^3 - 8{,}4.10^4\ h^{-1}$. Cu ajutorul tehnicii cromatografiei de gaze au fost apoi analizate produsele de reacţie. S-a constatat că, conversii optime (84%) au fost realizate la 365°C, cu 8 % mol metanol în aer şi pentru un raport între masa de catalizator şi viteza de curgere a metanolului de 22 g/moli/h. La temperaturi mai mari conversia creşte cu temperatura, însă randamentul şi selectivitatea sînt influenţate în mod invers.

Mann, R. S. şi Hahn, K. W., Ind. Eng. Chem., Process Design. Develop., **9**, nr. 1, ian. 1970, p. 43–46.

Desorbţia *n*-alcanilor de pe site moleculare 5 A. Studiindu-se duratele de desorbţie ale unor alcani cu C_6-C_{10}, la presiuni de 2–50 mm Hg, pe un strat de site moleculare 5 A, s-a constatat că majoritatea materialelor se desoarbe cam în 20 secunde, numai desorbţia fracţiunii 10–20% finale se face mult mai lent. Vitezele iniţiale de desorbţie cresc cu creşterea încărcăturii şi cu creşterea presiunii de desorbţie şi, în măsură mai mică, cu creşterea temperaturii şi lungimea moleculelor.
Pentru explicarea mecanismului desorbţiei se sugerează un model al mişcării moleculelor printr-un cristal de site moleculare, după ce, în prealabil, s-a dat pe scurt descrierea structurii fizice a sitelor moleculare 5 A.

Kehat, E. şi Heineman, M., Ind. Eng. Chem., Process Design. Develop., **9**, nr. 1, ian. 1970, p. 72–78.

Determinarea parametrilor optimi ai procesului industrial de sinteză a tri-izobutil-aluminiului. Datorită caracteristicilor tehnologiei (scăderea în timp a vitezei de reacţie, inflamabilitatea reactanţilor, presiune ridicată) procesul de sinteză al triizobutilaluminiului se desfăşoară fie discontinuu sub agitare, fie în reactoare în cascadă. Se prezintă rezultatul calculelor de optimizare, efectuate pe un calculator BESM-1 pentru determinarea parametrilor optimi ai procesului industrial, volumul şi numărul reactoarelor în cascadă, repartizarea optimă a volumelor în funcţie de beneficiul net al întreprinderii. Datele arată că rezultatele optime se obţin la o conversie a aluminiului de 90%, lucrînd cu 4 reactoare în cascadă, cu volume egale, la un timp total de staţionare de 40 ore.

Volkova, M. E., Ţirlin, A. M., Popov, A. F., Hodov, G. I., Bezuh, E. P., Evropin, V. A. şi Popov, V. N., Him. Promisl., nr. 12, dec. 1969, p. 892–897.

Experienţe cu aplicaţii în practică cu privire la întărirea lacurilor prin iradiere cu electroni. Întărirea lacurilor prin iradiere cu electroni este o problemă menţionată relativ recent în literatura de specialitate. Lacurile de iradiere cu electroni sînt alcătuite, analog altor sisteme de lacuri, dintr-o răşină şi un dizolvant la a căror alegere trebuie să se ţină seama de capacitatea lor de polimerizare, adică de existenţa unor duble legături polimerizabile. Sînt adecuate în acest scop monomeri, oligomeri şi răşini sintetice cu duble legături C=C polimerizabile (care se găsesc în poziţii finale sau în poziţii β faţă de o grupă activantă, ca, de exemplu, o grupă carbonil sau nitril). Drept monomeri se folosesc anumiţi acizi carboxilici nesaturaţi sau derivaţi ai acestora; pe lîngă rol de solvent, ei mai au rol de partener de reticulare şi influenţează formarea suprafeţei. Raportul de amestecare răşină/monomer se determină experimental. S-a constatat că o atmosferă de N_2 favorizează întărirea lacurilor. Cu cît monomerii au punct de fierbere mai ridicat, cu atît întărirea se realizează mai bine. Pigmenţii anorganici nu stînjenesc procesul de întărire. Sînt indicate şi discuţiile care au avut loc la susţinerea lucrării la 15 septembrie 1969, la consfătuirea „Anstrichstoffe und Pigmente".

Hinrichs, H. şi Wasem, K., Farbe Lack, **76**, nr. 2, febr. 1970, p. 149–153.

Prednacinolon, un nou steroid antiinflamatoriu. Nota 1: Proprietăţi chimice şi fizice. A fost sintetizat un nou steroid antiinflamatoriu, prednacinolon (16 α-hidroxiprednisolon-16,17 α-acetonidă), pornind de la 16,17,21-trihidroxi-4-pregnen-3,20-dionă. Aceasta a fost trecută în 16,17α-acetonidă şi apoi supusă unei hidroxilări microbiologice în poziţia C-11 şi unei dehidrogenări microbiologice în poziţiile C-1 şi C-2.
Au fost studiaţi coeficienţii de repartiţie apă-eter, precum şi indexul de polarizare a substanţei. Rezultatele obţinute sînt puse în corelaţie cu activitatea topică. Se dau de asemenea cîteva caracteristici fizico-chimice şi cromatografice ale prednacinolonei.

Mantica, L., Ciceri, R., Cassagne, J. P. şi Mascitelli-Coriandoli, E., Arzneimittel-Forsch., **20**, nr. 1, ian. 1970, p. 109–110.

Derivaţi terpenici drept medicamente. VIII. Proprietăţi bacteriologice ale terpenil-penicilinei. Este bine cunoscut că proprietăţile terapeutice ale penicilinelor semisintetizate sînt determinate de natura catenei laterale. Pentru scopul cercetării au fost sintetizate 19 terpenil-peniciline, după o metodă uzuală, prin reacţia dintre cloruri acide ale terpenilor cu 6-APA, în cloroform, în prezenţă de trietilamină. Penicilinele au fost trecute apoi în sărurile lor de sodiu, liofilizate şi purificate prin repetate reprecipitări cu eter din soluţie de acetonă.
În continuare a fost cercetată acţiunea lor împotriva unor specii de *Staphylococcus aureus*, rezistente faţă de penicilina G; cele mai active combinaţii au fost studiate şi în ceea ce priveşte acţiunea lor faţă de alte specii de bacterii, sensibilitatea faţă de acizi şi penicinilază etc.
Dintre toate aceste combinaţii, cea mai interesantă pare a fi acidul 6-(α-ciclogeranoil)-penicilanic. (Se pare că acţiunea lui este similară aceleia a meticilinei).

Pala, G., Casadio, D., Coppi, G. Crescenti, E. şi Mantegani, A., Arzneimittel-Forsch., **20**, nr. 1, ian. 1970, p. 62–68.

Obţinerea ciclohexanului din benzină de piroliză şi benzină uşoară prin distilare extractivă. Se determină volatilitatea relativă pentru 2,4-dimetilpentan/ciclohexan la distilarea extractivă în prezenţa a circa 50 dizolvanţi din clase foarte variate (esteri ftalici, esteri ai acidului benzoic substituit, esteri carbonici, esteri fosforici, esteri sulfonici, esteri borici, sulfoxizi şi sulfone, derivaţi etoxinitrilici, eteri etc.). Folosindu-se drept materii prime o benzină de piroliză, respectiv o benzină uşoară, se obţine, cu randamente de pînă la 97%, un ciclohexan de puritate 99,9%. În acest scop, cel mai potrivit agent pentru distilarea extractivă este fenoxietanolul (p.t. = 14°C, p.f. $_{760\ mm\ Hg}$ = 244,7°C). Se prezintă schemele instalaţiilor de distilare şi condiţiile de lucru (temperaturile în diversele zone ale coloanei 90°C în cap, 150°C în blaz, reflux 2:1, numărul de talere 180, în cazul benzinei de piroliză; 87°C în cap, 143°C în blaz, acelaşi reflux şi număr de talere, în cazul benzinei uşoare), dependenţa cantităţii de fenoxietanol de concentraţie în ciclohexan etc.

Nettesheim, G., Chem., Ing., Tech., **41**, nr. 23, dec. 1969, p. 1 260–1 265.

Probleme şi rezultate ale dehidrociclizării *n*-hexanului pe catalizatori oxid de aluminiu — oxid de crom cu promotori. Sînt prezentate unele rezultate experimentale caracteristice ale dehidrociclizării *n*-hexanului ca atare sau în amestec cu izohexani şi metilciclopentan, pe catalizatori de oxid de aluminiu–oxid de crom cu adaos de diferiţi promotori. Sînt urmărite influenţele temperaturii de reacţie, a încărcăturii şi a duratei încercărilor. Cercetările efectuate cu un catalizator de compoziţie optimă pentru transformarea *n*-hexanului în benzen au arătat că desfăşurarea procesului de dehidrociclizare nu depinde numai de catalizator, ci şi de conducerea reacţiei, condiţiile de regenerare, perioada de formare, cum şi de desfăşurarea în timp a ciclului reacţie-regenerare.
În final sînt prezentate posibilităţile şi condiţiile pentru realizare în tehnică a procesului de dehidrociclizare, insistîndu-se asupra avantajelor combinării dehidrociclizării cu procesul de reformare.

Günschel, H., Rehn, R. şi Nowak, S., Chem. Tech. (Berlin), **22**, nr. 2, febr. 1970, p. 94–100.

Acţiunea ierbicidă a unor săruri biscuaternare de amoniu şi proprietăţile lor tensioactive. Sînt descrişi 15 compuşi de tip $[R(CH_3)_2N(CH_2)\ n\ N(CH_3)_2]^{2+}\ [2x^-]$ în care n variază între 2 şi 6, iar R = nonil, decil, dodecil şi hexadecil, iar la n = 10 şi 20 R = metil, x fiind Hlg. Proprietăţile tensioactive ale soluţiilor acestor substanţe, măsurate prin metoda stalagmometrică sau — mai sensibil — polarografic sînt corelate cu activitatea lor ierbicidă. Se constată că pe măsura ridicării activităţii superficiale cresc şi proprietăţile ierbicide, ambele maxime la compusul cu n = 20 şi R = CH_3.

Supin, G. S., Sidenko, Z. S., Stonov, L. D., Bakumenko, L. A. şi Dziomko, V. M., J. Obsc. Him., **39**, nr. 12, dec. 1969, p. 2 651–2 653.

Determinarea spectrofotometrică a vanadiului în minereurile de cupru şi în produsele rezultate din flotaţia cuprului. A fost pusă la punct o nouă metodă spectrofotometrică pentru determinarea cantitativă a vanadiului în minereurile de cupru şi în diferitele produse rezultate în procesul de flotaţie al minereurilor cuprifere. Metoda se bazează pe utilizarea indicatorilor de oxido-reducere, care în anumite condiţii formează cu vanadiul compuşi selectivi, intens coloraţi. Drept indicatori se pot utiliza: difenilamina, difenilaminosulfonatul de sodiu, acidul fenilantranilic. În prezenţa acestora, vanadiul poate fi determinat spectrofotometric fără a fi necesară o separare prealabilă a cationilor prezenţi în soluţie.

Jarosz, R., Rudy Metale Niezelażne, **14**, nr. 12, dec. 1969, p. 709–713.

Determinarea indirectă a mercurului într-o soluţie apoasă, folosind reacţia de schimb de ligand. Pe baza observaţiei că în soluţie apoasă, ionul mercuric poate reacţiona cu olefine, formînd complecşi π şi că absorbţia şi dezvoltarea de propenă în reacţia dintre ionul mercuric şi propenă are loc reversibil şi cantitativ, în condiţii anumite, s-a stabilit o nouă metodă pentru determinarea indirectă a mercurului în soluţie apoasă.

Conform acestei metode, după formarea complexului π 1 : 1, se înlocuieşte propena cu diferiţi agenţi complexanţi (clorură, bromură, iodură şi EDTA); cantitatea de propenă pusă în libertate este apoi măsurată pe cale manometrică.

Cercetîndu-se influenţa diferiţilor factori, s-a constatat că anionii şi cationii obţinuţi nu produc interferenţe, cu excepţia ionilor de argint şi paladiu, ale căror interferenţe pot fi înlăturate prin proceduri adecuate.

Kawai, I. şi Hara, T., Bull. Chem. Soc. Japan, **42**, nr. 12, dec. 1969, p. 3 466–3 470.

DIVERSE

Eficienţa economică a îmbunătăţirii conductibilităţii electrice a cuprului. Îmbunătăţirile aduse în tehnologia de obţinere a cuprului pentru cabluri electrice au dus la o creştere a conductibilităţii electrice medii de la 57 57 $m\Omega^{-1}$. mm^{-2} pînă la 58 $m\Omega^{-1}$ mm^{-2}.

Creşterea conductibilităţii cuprului duce la economii realizate prin reducerea cantităţii de metal necesare pentru producţia cablurilor şi a sîrmelor şi la reducerea consumului de energie electrică datorită micşorării pierderilor care au loc în transportul de energie instalată. Se dau metodele de calcul pentru stabilirea cantitativă a eficienţei economice rezultate în urma creşterii conductibilităţii electrice a cuprului.

Kukla, Z. şi Lukasik, E., Rudy Metale Niezelażne, **14**, nr. 12, dec. 1969, p. 722–724.

Determinarea capacităţii de eluare a schimbătorilor de ioni slab bazici. A fost elaborată o nouă metodă pentru determinarea capacităţii de eluare a anioniţilor slab bazici utilizaţi pentru demineralizarea apei, bazată pe măsurarea rezistenţei electrice a soluţiei eluate de hidroxid de sodiu în funcţie de volumul apei demineralizate; eluarea se efectuează cu viteză constantă la temperatură constantă. Pentru a se obţine rezultate comparabile, se recomandă să se folosească pentru eluare apă cu un anumit conţinut de CO_2, avînd o rezistenţă electrică de 300 k Ω. În ultimele faze ale eluării se constată unele abateri, care pot fi puse pe seama hidrolizei sării de sodiu a grupelor carboxilice ale anionitului, ale căror prezenţă se datoreşte copolimerizării incomplete a divinilbenzenului în decursul sintezei anionitului.

Juraček, F. şi Matejicek, A., Chem. Prûmysl, **19/44**, nr. 12, dec. 1969, p. 556–559.

REVISTA DE CHIMIE, organ al Ministerului Industriei Chimice şi al Consiliului Naţional al Inginerilor şi Tehnicienilor din Republica Socialistă România (C.N.I.T.). Revista este editată de Centrul de documentare al industriei chimice şi petroliere. Redacţia: Bucureşti, Bd. N. Bălcescu nr. 16, Sectorul I, telefon 16.78.78. Abonamentele pentru biblioteci, cabinetele tehnice, individuale se pot achita în numerar sau în contul nostru de virament: Centrul de documentare al industriei chimice şi petroliere, telefon 14.72.10/176, Bd. N. Bălcescu nr. 16, cont 040–301–14, Banca Naţională a Republicii Socialiste România. Filiala Sector I, Bucureşti. Tarif pentru întreprinderi: lei 160 anual. Tarif pentru abonamentele individuale: lei 30 anual. Preţul unui exemplar: lei 8. Taxele poştale plătite în numerar conform aprobării D.G.P. nr. 10/50/1968.

Tiparul executat la Întreprinderea poligrafică « ARTA GRAFICĂ », Calea Şerban Vodă nr. 133–135, Bucureşti

Index 43404

Produsele noastre se fabrică în instalații moderne cu cele mai pure materii prime și pot satisface cele mai exigente cerințe în aplicarea la sistemul dvs. de vopsire.

UZINA **Policolor** BUCUREȘTI

Bd. Ion Șulea nr. 309, ✧ Sectorul IV. ✧ Telefon 22.02.20. ✧ Telex: 456

PRODUCE:

(după licența STOLL)

- GRUNDURI SOLUBILE ÎN APĂ, Aplicabile prin procedeul: — imersie — flow-coating — stropire
- EMAILURI CU USCARE LA CUPTOR
  — Pentru acoperirea suprafețelor metalice, autoturisme, electromotoare, aparate de uz casnic, autobuze, autocamioane, autoturisme etc.
- VOPSELE PENTRU CONSTRUCȚII
  — Pentru finisarea construcțiilor de zidărie în interior și exterior.
- RĂȘINI POLIESTERICE NESATURATE
  — Pentru lacuri de mobilă și pentru prelucrare în industria maselor plastice.

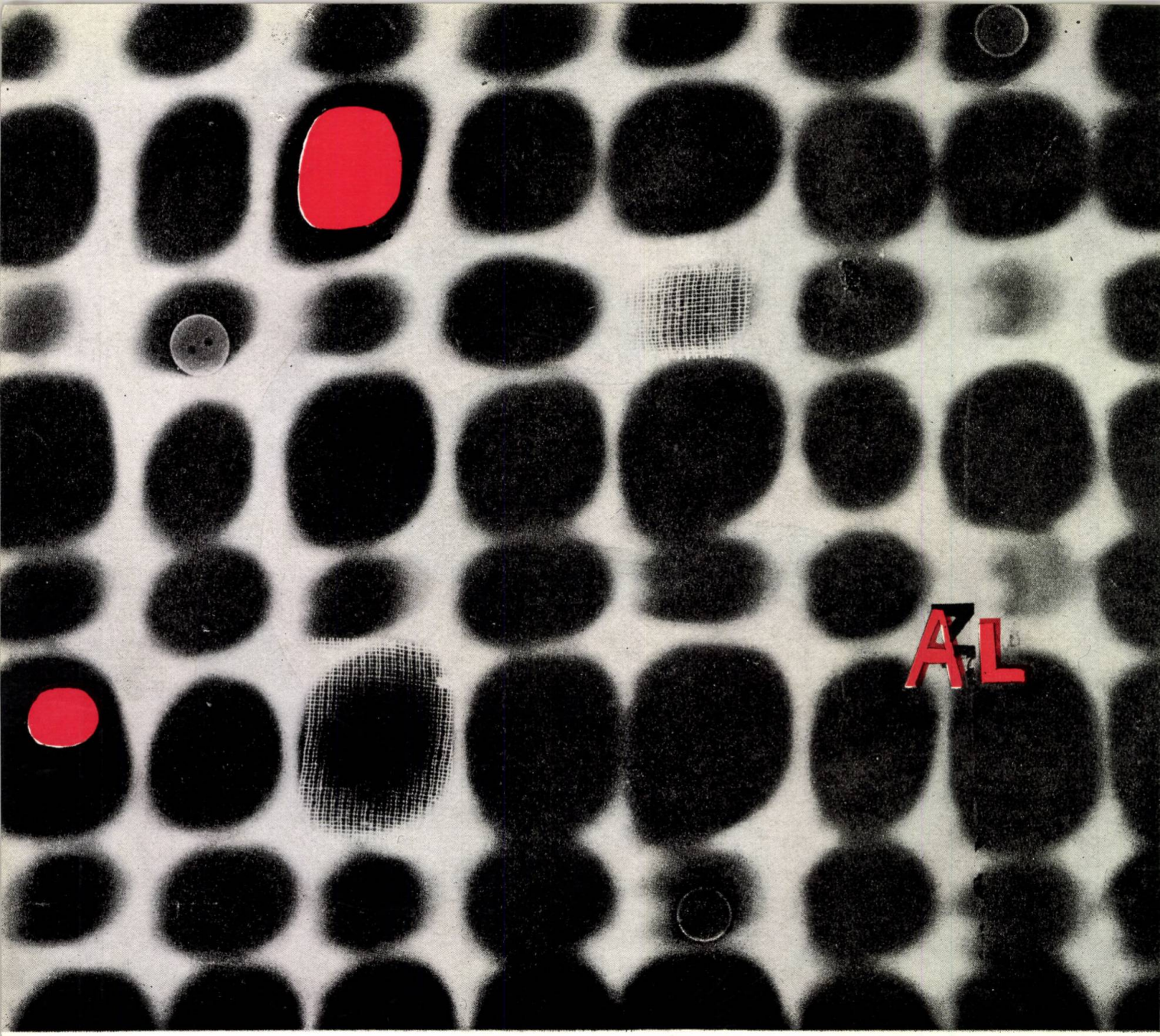
CERNELURI

POLIGRAFICE

(după licența)

LORILLEUX-LEFRANC

GRUPUL INDUSTRIAL DE LACURI ȘI VOPSELE



COMBINATUL CHIMIC Craiova

produce:

- OXIGEN TEHNIC :
  tip 99 min. 99% vol. oxigen
  tip 98 min. 98% vol. oxigen
  tip 97 min. 97% vol. oxigen
- AZOT COMPRIMAT :
  calitatea I — min. 99,8% vol. azot
  calitatea II — min. 97,5% vol. azot
- AZOTAT DE AMONIU :
  îngrășământ agricol granulat, conținut în azot : min. 34,5%
  umiditate max. 1%
- AMONIAC TEHNIC :
  calitatea I — min. 99,8% amoniac
  calitatea II — min. 99,6% amoniac
- APE AMONIACALE :
  tip 25 — min. 25% amoniac
  tip 20 — min. 20% amoniac
- UREE GRANULATĂ ÎNGRĂȘĂMÎNT
  tip I min. 46% azotat
- UREE FURAJERĂ
  tip II min. 46% azot
- UREE TEHNICĂ
  tip III 46% azot
- CATALIZATOR pentru sinteza amoniacului pe bază de fier cu adaosuri de promotori : Al_2O_3, K_2O, CaO și SiO_2
- CATALIZATOR pentru conversia oxidului de carbon pe bază de fier promotat cu oxid de crom
- CATALIZATOR pentru conversia metanului pe bază de nichel pe suport de aluminiu

MINISTERUL INDUSTRIEI CHIMICE

CENTRALA INDUSTRIALA DE ANVELOPE SI MASE PLASTICE

Danubiana BUCUREȘTI

VICTORIA FLOREȘTI

Șos. Olteniței 181
București
Tel. 23.42.80
Telex 276

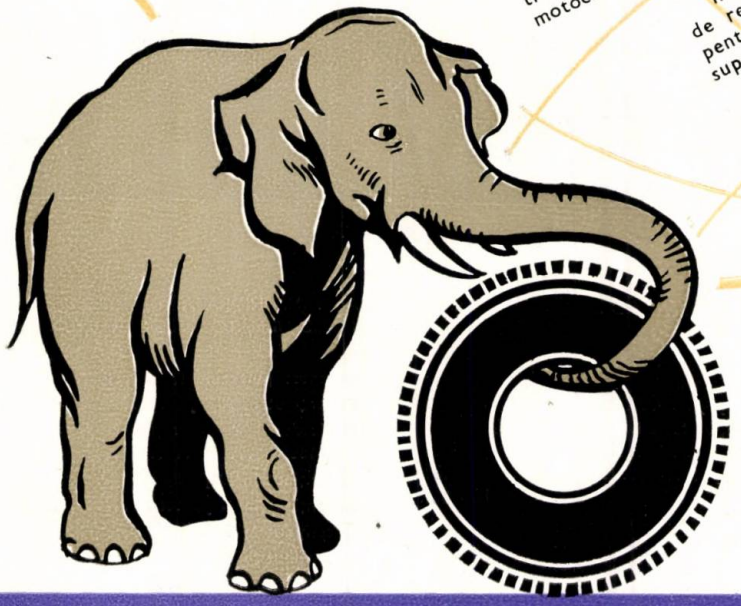
PRODUCE: ANVELOPE ȘI CAMERE DE AER

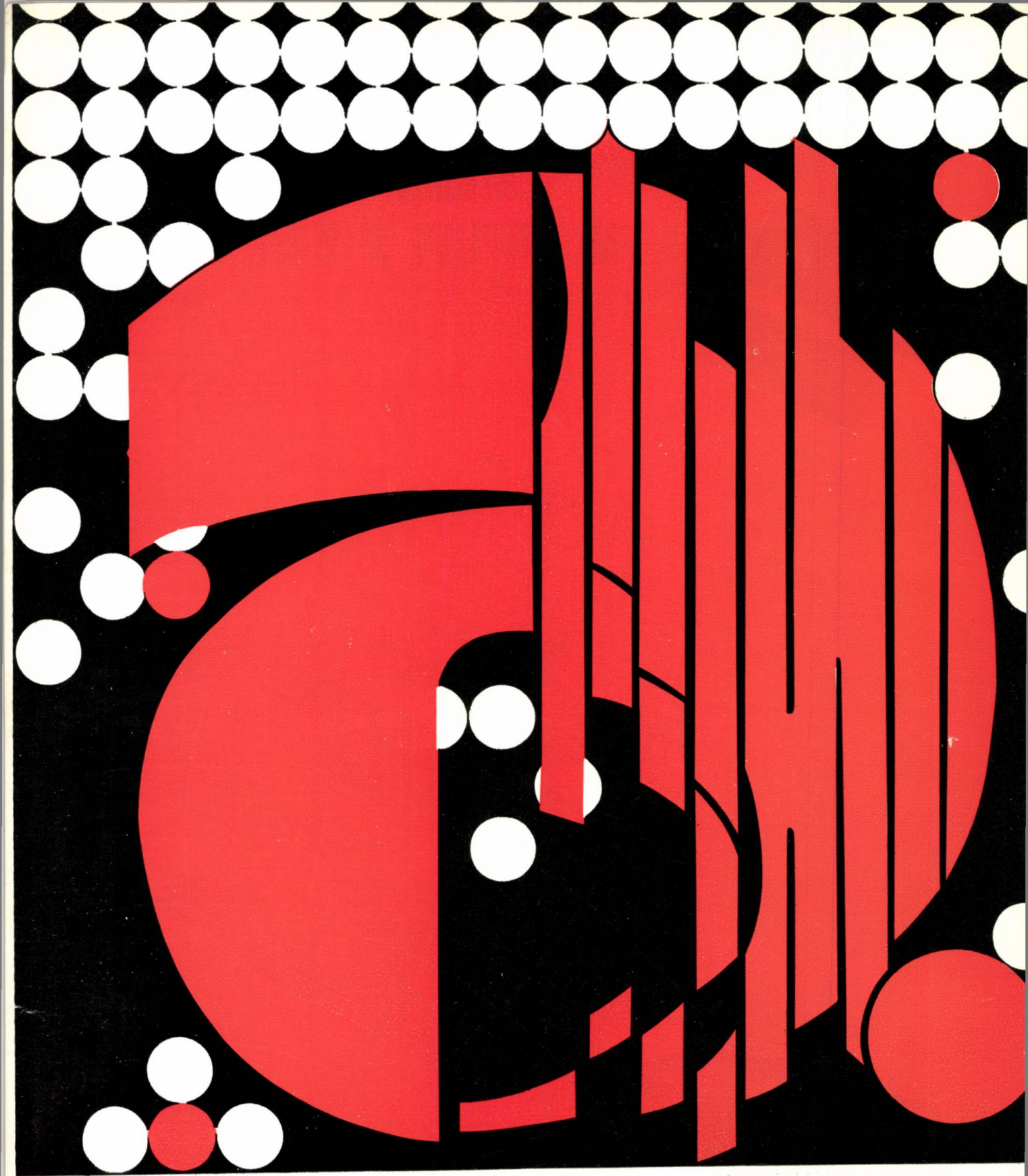
care asigură următoarele avantaje:

— securitate în exploatare;
— creșterea confortului și supleței;
— creșterea randamentului kilometric;
— aderență perfectă de șosele fără a derapa în curbe;
— diminuarea consumului de carburant;
— durabilitatea sporită, depășește cea mai exigentă normă de exploatare;
— calități superioare la toate profilele adecvate oricăror condiții de exploatare la sol.

Uzinele „DANUBIANA" și „VICTORIA" reprezintă sinteza experienței acumulate de zeci de ani în sectorul construcției de anvelope, care au introdus ultimele procedee tehnice și instalațiile cele mai moderne în fabricația anvelopelor.
Controlul tehnic al laboratoarelor uzinale, testarea severă pe pistele de încercări, marea solicitudine din toate țările și satisfacția cumpărătorilor confirmă pe deplin calitățile superioare ale anvelopelor Danubiana și Victoria.
Uzinele noastre produc o gamă largă în sortimente de anvelope convenționale și radiale în diferite variante constructive și profile corespunzătoare oricăror vehicule în exploatare pe orice fel de drum și intemperii, pentru echiparea de: turisme, camioane, autobuze, troleibuze, tractoare, mașini agricole, avioane, mașini industriale, motociclete, scutere, motorete și biciclete.

Industria de anvelope dispune de instalații moderne de reșapare pentru orice tipodimensiune și profile, pentru orice cantitate cu execuție promptă și de calitate superioară, asigurînd aceleași garanții.





GRUPUL INDUSTRIAL
DE ALUMINIU

UZINA DE ALUMINA ORADEA

PRODUCE

ALUMINĂ CALCINATĂ AVÎND URMĂTOARELE CARACTERISTICI:

- pulbere de culoare albă
- conţinut în Al_2O_3 ..... 99—99,2
- conţinut în Na_2O lavabil ..... 0,1 %
- conţinut în Na_2O total ..... 0,4—0,6 %
- conţinut în SiO_2 ..... 0,02—0,03 %
- conţinut în Fe_2O_3 ..... 0,02—1,03 %
- pierderi la calcinare la 1 100°C .. 0,1 %
- densitate aparentă..... 0,65—0,75 g/cm³
- unghiul de taluz natural ..... 50—55°
- conţinut de $\alpha-Al_2O_3$ ..... 85—99 %
- diametrul mediu al particulelor .. 30—35 microni

ALUMINĂ HIDRATATĂ (HIDROXIDUL DE ALUMIN
AVÎND URMĂTOARELE CARACTERISTICI:

- aspect pulverulent, de culoare alb-rozaliu
- conţinut în Al_2O_3 ..... 64—65 %
- pierderi la calcinare pînă la 1 100°C ..... 34—34,5 %
- conţinut în Na_2O lavabil ..... sub 0,1 %
- conţinut în Na_2O total ..... 0,2—0,3 %
- conţinut în SiO_2 ..... 0,01—0,015 %
- conţinut în Fe_2O_3 ..... 0.01—0,015 %
- umiditate ..... 8—10 %
- diametrul mediu al particulelor .. 35—40 microni

Produse chimice organice furnizate de I.C.I. pentru industria materialelor plastice, vopselelor, industria farmaceutică, chimia fină, alimentaţia animalelor, industria petrolului, petrochimie şi alte industrii.

Substanţe antioxidante "Topanol"

Metilamine, etilamine şi derivaţi

Mediu pentru transfer de căldură "Thermex"

Alcooli plastifianţi

„Aromasol" H (solvent aromatic)

Butanoli

Octilfenol şi terbutol

Dimetilformamidă

Oxid difenil

3 M6B şi 3 M 46 B

Informaţii suplimentare puteţi obţine de la:
Imperial Chemical Industries Limited
Heavy Organic Chemicals Division
Billingham Teesside, ENGLAND

Adăugaţi numărul de referinţă HH 28

PUBLICOM

Tipurile noastre de cauciuc butadien-acrilonitrilic sînt pe de o parte rezistente la benzine, uleiuri și grăsimi, iar pe de altă parte prezintă calități deosebite în ceea ce privește rezistența la abraziune și este ușor de prelucrat.

Cauciucul nostru sintetic este indicat, în special, în fabricarea de profile complexe și dificile și în fabricarea articolelor de cauciuc mai complicate, care solicită o rezistență mare la uleiuri și grăsimi.

Tipurile noastre de cauciuc sintetic corespund celor mai înalte exigențe.

La cerere puteți obține material informativ detaliat.

INFORMAȚII LA ADRESA:

CHIMIMPORT

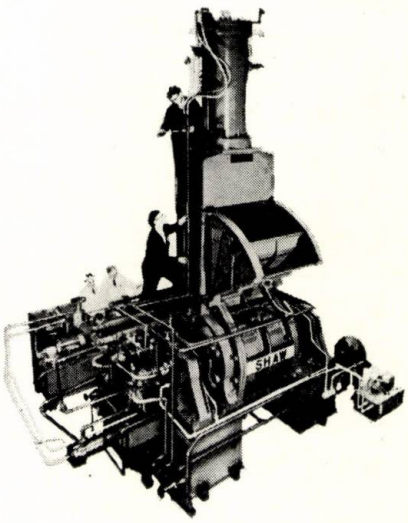
Str. Bursei nr. 2, BUCUREȘTI

VEB
CHEMISCHE WERKE BUNA
DDR · 4212 SCHKOPAU

REPUBLICA DEMOCRATĂ GERMANĂ

PUBL

Instalaţia SHAW INTERMIX asigură o producţie mai rapidă,



dar aceasta nu e totul...

AMESTECARE DE MARE EFICACITATE

Acţiunea rotorului renumită în lumea întreagă a Intermix-ului asigură o dispersie completă, deoarece cea mai mare parte a operaţiunii de amestec are loc între rotoarele angrenate.

CONTROLUL TEMPERATURII UNIFORME

Construcţia rotorului asigură răcirea cu apă sau încălzirea cu vapori a suprafeţelor care vin în contact cu amestecul

ALEGEREA ALIMENTĂRII ŞI EVACUĂRII

Livrăm dispozitive de alimentare complete sau semiautomate şi pentru evacuarea automată, cu uşă glisantă de mare viteză sau uşă ghilotină.

Instalaţia Shaw Intermix posedă caracteristici de proiectare ale căror avantaje practice au fost studiate şi demonstrate în laboratoarele noastre moderne de cercetări, în care avem posibilitatea să reproducem orice condiţii de funcţionare.

SERVICIILE ATOTCUPRINZĂTOARE ALE FIRMEI FRANCIS SHAW POT FI FOLOSITE ÎN LUMEA ÎNTREAGĂ. SPECIALIŞTII ÎN INSTALAŢII PENTRU INDUSTRIA CAUCIUCULUI ŞI MATERIALELOR PLASTICE

Maşini individuale şi instalaţii complete şi proiecte pentru industria cauciucului şi materialelor plastice.

Experienţa noastră îndelungată în domeniul proiectării şi fabricării maşinilor pentru industria cauciucului şi materialelor plastice ne permite să realizăm instalaţii complete, inclusiv montarea şi punerea în funcţiune.

FRANCIS SHAW

FRANCIS SHAW & Co Ltd

Biroul de vînzări: MANCHESTER, ANGLIA

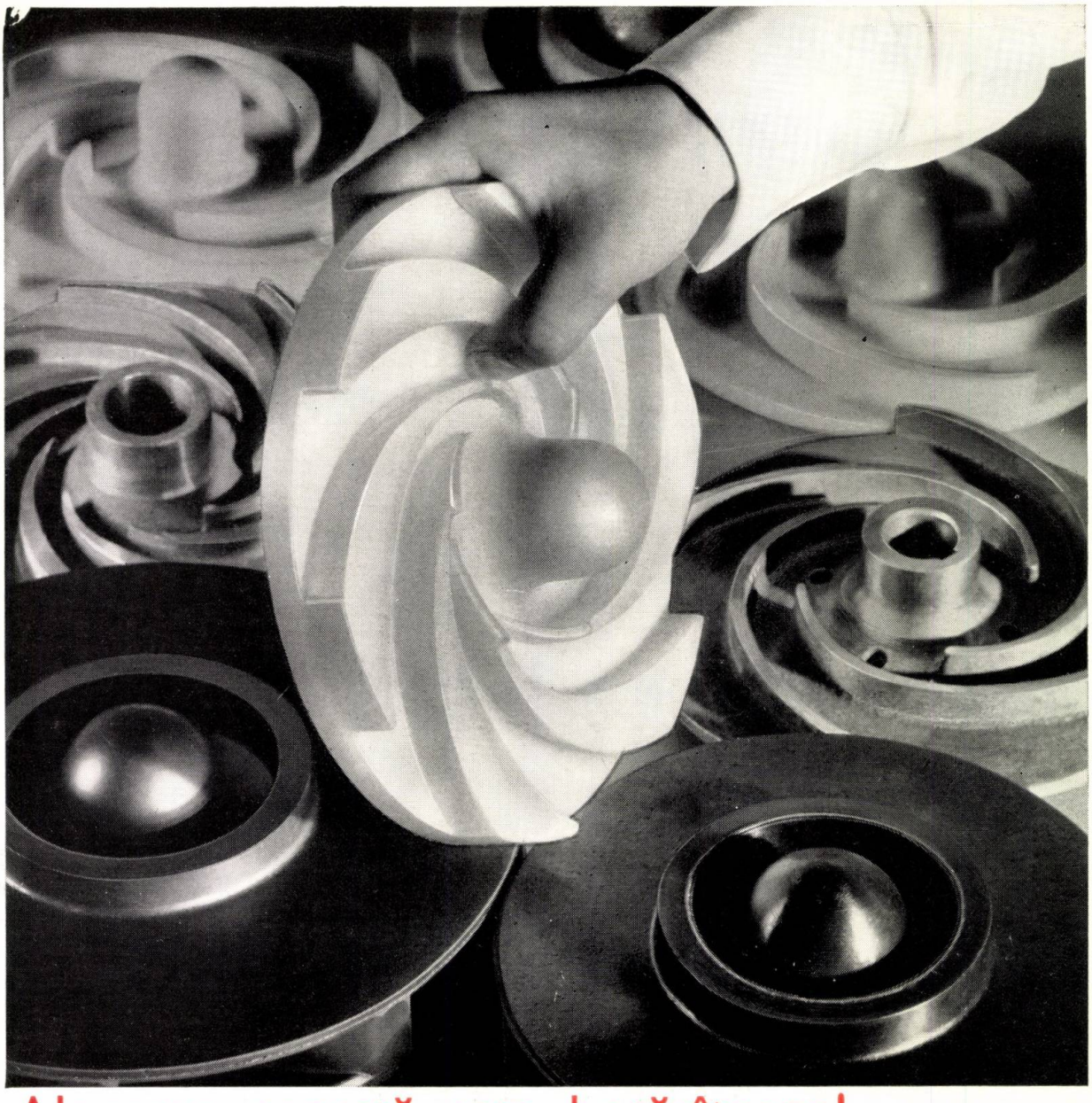
Simbol: Calender Manchester Tel.: 061-223 1313

Telex: 66-357

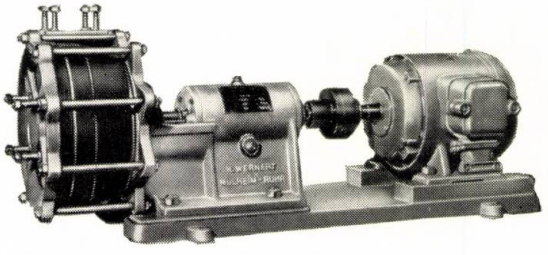
BIROURI în LONDRA, BIRMINGHAM şi CANADA

Agenţi şi reprezentanţi în lumea întreagă

PUBLICOM



Alegerea corectă este hotărîtoare!



In special în cazul transportului de acizi şi alte substanţe agresive. Alegerea judicioasă a materialului de fabricaţie în raport cu substanţele de transportat, conferă pompelor noastre toate calităţile necesare unei pompe de acizi. Pompele Wernert sînt apreciate de un cerc larg de beneficiari în întreaga lume.
Indicaţi tipul de substanţă care urmează să fie transportată şi noi alegem materialul optim pentru pompele D-voastră, ca, de, exemplu răşini fenolice, asplit presat, PVC, polipropilenă, polietilenă cu greutate moleculară mare sau alte materiale plastice moderne.
În anul 1928 am produs prima pompă din material plastic pentru transportul acizilor.

Şi de la această dată construim mereu noi tipuri, elaborăm noi proiecte. Spre exemplificare, prezentăm pompa noastră RCH 1000 : este fabricată din polietilenă de joasă presiune, cu greutate moleculară mare.
Acest material este caracterizat printr-o deosebită rezistenţă la agenţi chimici şi rezistenţă mare la uzură. Specialiştii noştri merg în pas cu progresul rapid, deci în avantajul D-voastră. Vă punem la dispoziţie experienţa noastră pentru rezolvarea problemelor D-voastră. În acest fel puteţi realiza o scădere a preţului de cost şi o creştere a productivităţii.
Vă rugăm să ne scrieţi, şi noi vă vom răspunde imediat conform dorinţeler D-voastră.

H. WERNERT & Co. KG. — 433 Mülheim (Ruhr) R.F. a Germaniei

Aveţi probleme cu acizii?

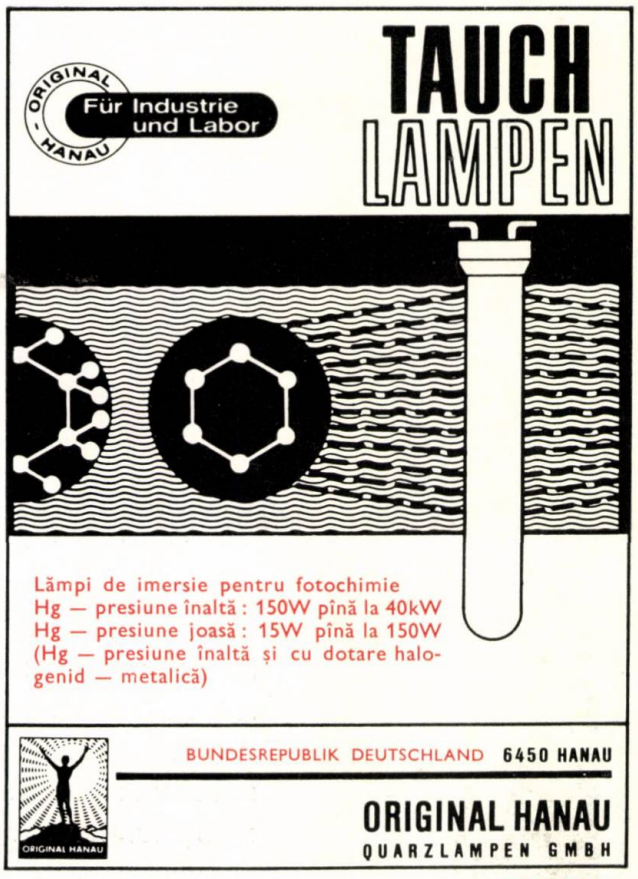
WERNERT–PUMPEN

PUBLICOM

A 1259

Program complet pentru aplicarea
în laborator și în producția de serie

VĂ RUGĂM
CEREȚI
PROSPECTUL
NOSTRU
DETALIAT



PUBILCOM

Faites la publicité de vos produits dans la presse roumaine de spécialité

par

PUBLICOM

AGENCE ROUMAINE DE PUBLICITÉ

22, Bd. N. Bălcesco Bucarest — Roumanie
Téléphone: 15.24.29—15.12.99
Adr. télégr.: PUBLICOM, Bucarest

RÉCLAME

• *Moderne* • *Frappante* • *Efficiente*

adressée au marché roumain en plaine évolution

Noi exportăm:

CHIMICALE ANORGANICE, ORGANICE ȘI PURE
ÎNGRĂȘĂMINTE CHIMICE
FUNGICIDE ȘI INSECTICIDE
COLORANȚI DE ANILINĂ
MATERIALE PLASTICE ȘI ARTICOLE DIN MASE PLASTICE
PARDOSELI, PIELE ARTIFICIALĂ
ARTICOLE DIN CAUCIUC
HÎRTIE FOTOGRAFICĂ

CHIMIMPORT

Ștefan Karadja 2 • SOFIA—BULGARIA
Adresa telegrafică: CHIMIMPORT SOFIA
Telex: 22521, 22522

CENTRALA INDUSTRIALĂ DE PETROCHIMIE

COMBINATUL CHIMIC RÎMNICU VÎLCEA

MUNICIPIUL RÎMNICU VÎLCEA

Județul Vîlcea

Obține pe baza unor tehnologii moderne de un înalt nivel tehnic următoarele produse:

1. PRODUSE DE OXO-SINTEZĂ CU CALITĂȚI SUPERIOARE:

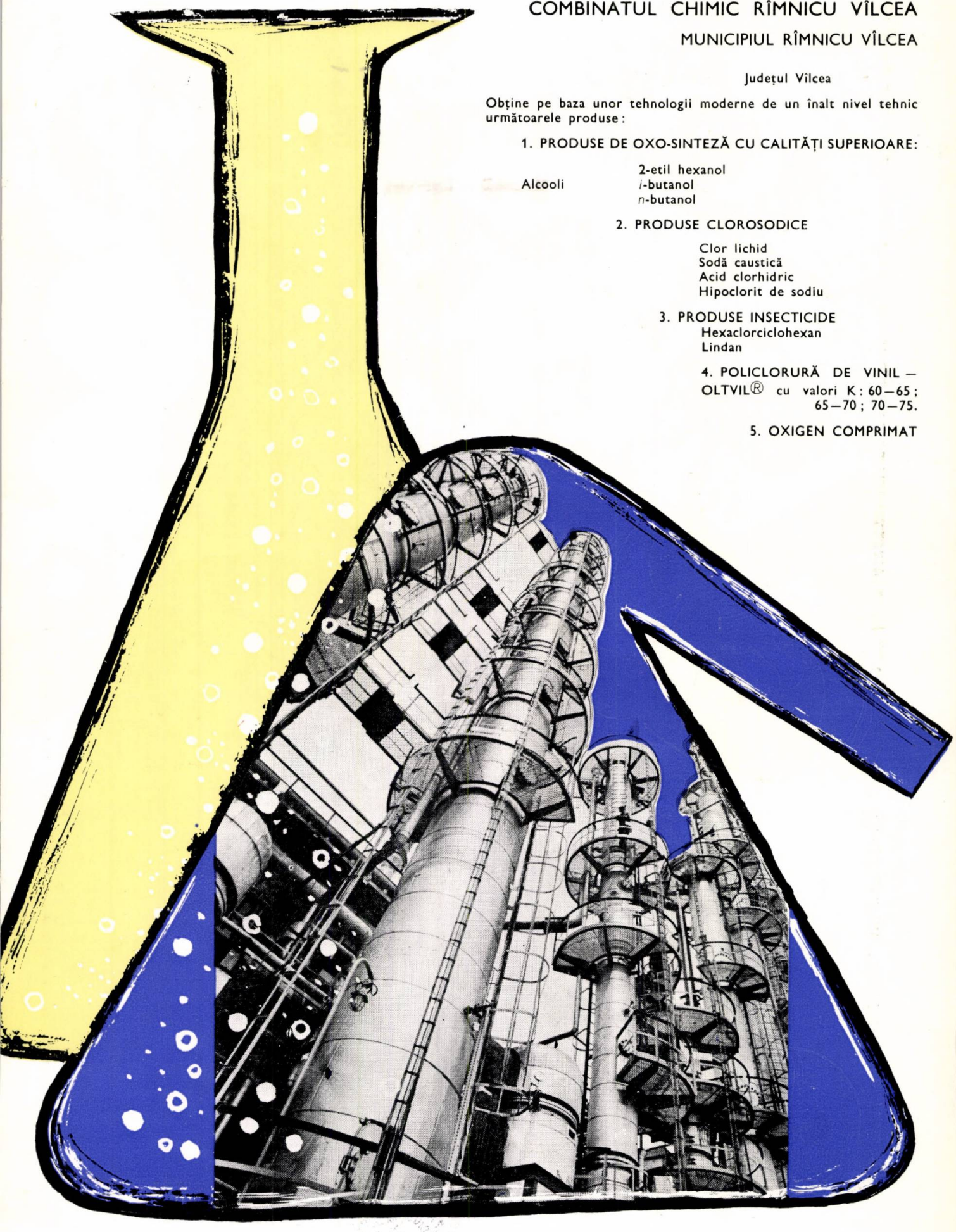
Alcooli
- 2-etil hexanol
- *i*-butanol
- *n*-butanol

2. PRODUSE CLOROSODICE
- Clor lichid
- Sodă caustică
- Acid clorhidric
- Hipoclorit de sodiu

3. PRODUSE INSECTICIDE
- Hexaclorciclohexan
- Lindan

4. POLICLORURĂ DE VINIL — OLTVIL® cu valori K: 60—65; 65—70; 70—75.

5. OXIGEN COMPRIMAT



PEINTURE ET VERNIS

fabriqués en Roumanie

— *Couleurs de fond solubles dans l'eau* applicables par les procédés : imersion, flow-coating, arrosage.
— *Emaux à séchage au four* pour le recouvrement des superficies métalliques : automobiles, électromoteurs, autobus, poids lourds, appareils d'usage ménager.
— *Peintures pour constructions immobilières* pour le finissage des constructions en maçonnerie dans l'intérieur ou dans l'extérieur.
— *Résines polyestériques non-saturées* pour la production des vernis et pour moulage, dans l'industrie des matières plastiques.
— Émaux à base de résines synthétiques alkydiques
— Emaux à base de nitrocellulose
— Peintures à l'huile
— Peintures intermédiaires à base de résines synthétiques à séchage au four
— Nitro vernis et vernis polyestériques non saturés
— Emaux à base de perchlorevinyle

Les produits ci-dessus sont disponibles en différentes couleurs et nuances assorties.

Produits de qualité supérieure de l'industrie roumaine de peintures et vernis.

CHIMIMPORT BUCUREȘTI

Exportateur :

CHIMIMPORT

Bucarest — Roumanie 10,. Bd Republicii B.P. 525
Telex 184 et 185 — Téléphone 16.06.36 Télégrammes : CHIMIMPORT—Bucarest

E 1446

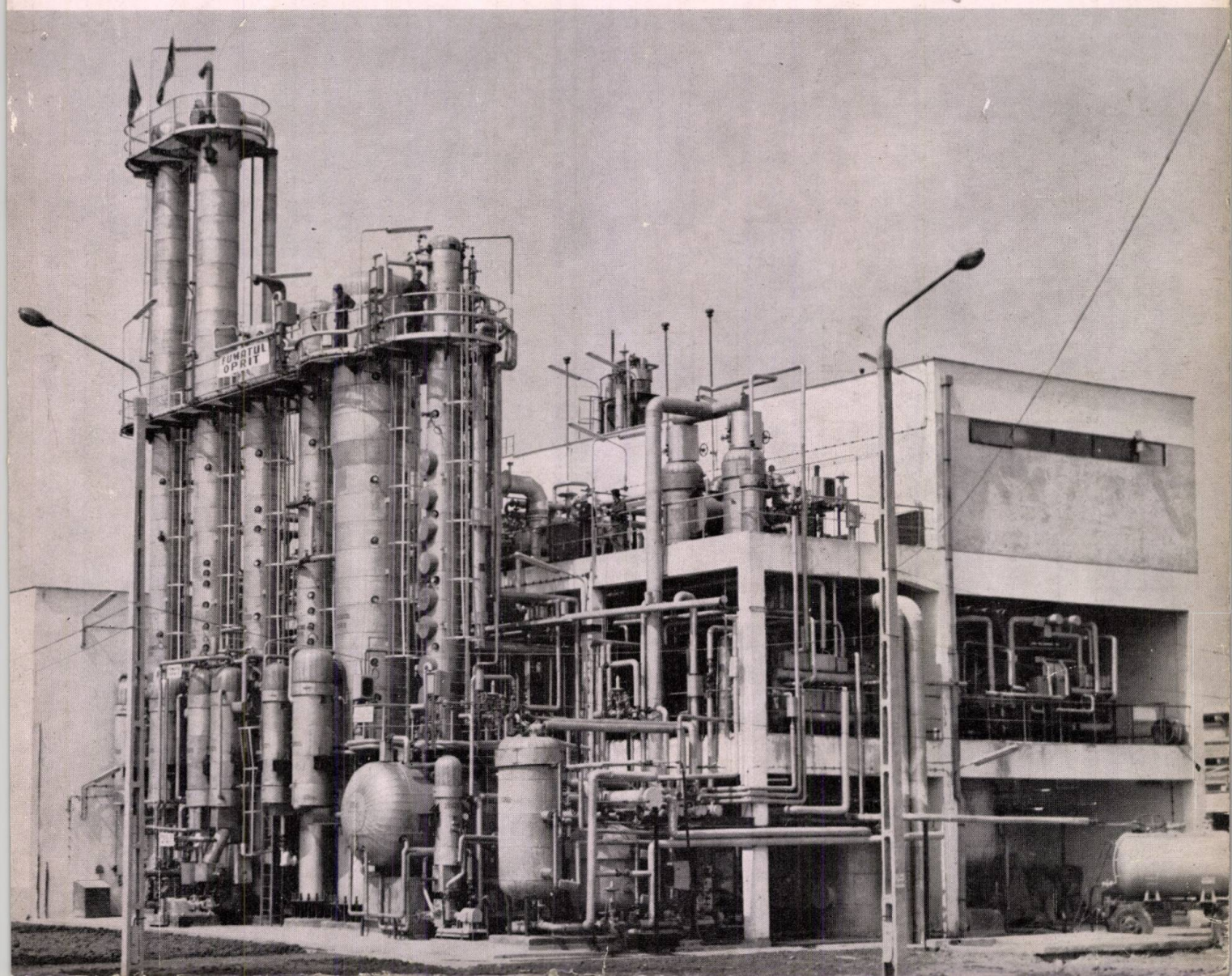
REVISTA DE CHIMIE

6

IUNIE 1970 ★ Vol. 21 p. 323—366
BUCUREȘTI ★ ROMÂNIA

REFERALVA

J-04-001



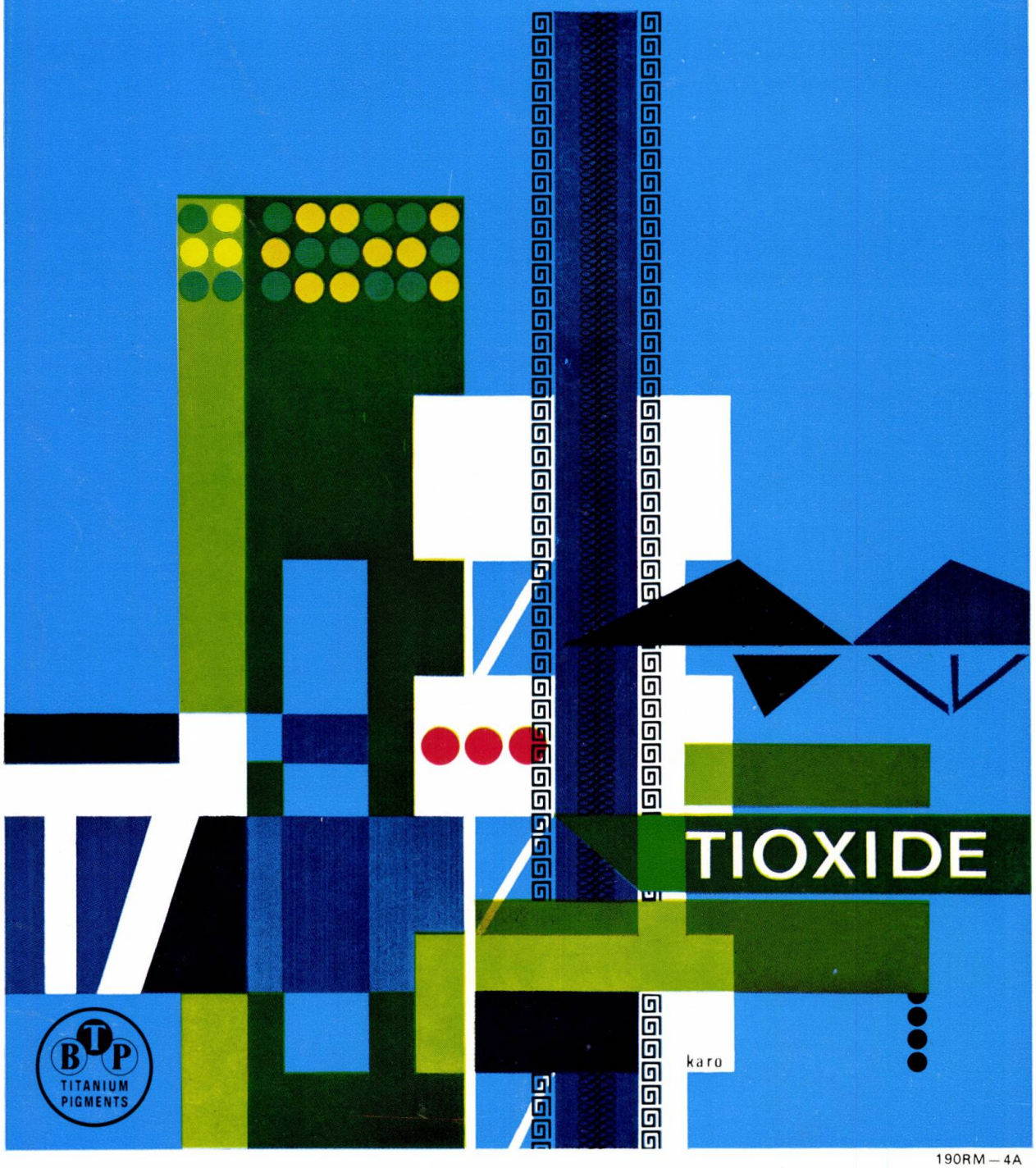
BTP ARE IN VEDERE VIITORUL

In industriile de vopseluri, de materiale plastice, industria de hîrtie, cauciuc, fibre, cerneluri, se obțin cu TIOXIDE culori mai vii și nuanțe mai clare, precum și o înălbire superioară.

Cercetările experimentale ale chimiștilor și fizicienilor din cadrul BTP vor duce la elaborarea noilor tipuri de pigmenți TIOXIDE și realizarea unor noi performanțe de către producătorii industriali care le vor folosi.

British Titan Products

COMPANY LIMITED · 10 STRATTON STREET · LONDON · ENGLAND



190RM—4A

Nr. 6
IUNIE
VOL. 21
1970

ORSZÁGOS MŰSZAKI KÖNYVTÁRÉS DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT 1883

REVISTA DE CHIMIE

ORGAN AL MINISTERULUI
INDUSTRIEI CHIMICE
ŞI AL CONSILIULUI NAŢIONAL
AL INGINERILOR ŞI TEHNICIENILOR
DIN REPUBLICA SOCIALISTĂ ROMÂNIA

Cuprins

N. BĂRBULESCU, C. BORNAZ şi C. GREFF — 323—325 — Condensarea 1-benzil-4-piperidonei cu acetilenă şi fenilacetilenă

D. ZĂVOIANU, A. MORI şi E. CAVADIA — 327—329 — Cercetări asupra hidrolizei nitrililor. Hidroliza alcalină a unor benziliden-naftilacetonitrili

R. RUSSU şi G. GHEORGHE — 331—334 — Consideraţii asupra reactivităţii solurilor de acid silicic. I. Prepararea sitei moleculare de tip X

V. MITRAN şi L. PINTEA — 337—342 — Valorificarea vanadiului din bauxite

P. SZENTGYÖRGYI — 343—347 — Prepararea catalizatorului nichel-oxid de crom

I. C. RĂDUCANU — 349—353 — Depunerea galvanică a Sn lucios din băi de săruri topite, utilizînd anod solubil de staniu. I

M. IONESCU-BĂLCEŞTI — 355—359 — Metodă analitică pentru calculul refluxului minim la rectificarea amestecurilor multicomponente

S. RAŞEEV, I. BURICATU şi R. DOMNEŞTEANU — 361—364 — Caracterizarea curgerii prin reactoare catalitice eterogene şi utilizarea în acest scop a maşinilor electronice de calcul

V. MĂCRIŞ — 365—366 — Consideraţii tehnico-economice privind unele materii prime pentru obţinerea etilenei

GR. POPA şi D. CRUCERU — 367—369 — Studiul spectrelor de absorbţie ale unor compuşi azopirazolonici ai zirconiului şi determinarea solubilităţii lor prin metoda spectrofotometrică

L. CATON şi M. POPESCU — 370—371 — Determinarea spectrofotometrică a molibdenului cu 5-terţ-octil-pirogalolul (T.O.P.)

M. FĂTU — 372—374 — Titrarea amestecului de acid clorhidric şi acid fosforic în prezenţa sărurilor de fier

SCURTE COMUNICĂRI

N. TEODORESCU şi GH. ZUCHI: *Un nou indicator pentru dozarea complexometrică directă a ionului Fe (III)* — *p. 326*

O. TOMA şi T. CRIŞAN: *Metodă spectroscopică de absorbţie şi emisie atomică pentru determinarea Fe, Zn şi Na din alumină* — *p. 334*

N. VLAHOVICI: *Măsurarea capacităţilor calorice la presiune constantă cu microcalorimetrul Calvet, folosind efectul Peltier* — *p. 353*

CRONICĂ
330

AM REŢINUT PENTRU DUMNEAVOASTRĂ
375

DOCUMENTARE
382

BREVETE
336

ŞTIRI DIN ÎNTREPRINDERI
348 şi 360

COMITETUL DE REDACŢIE AL REVISTEI DE CHIMIE

Dr. ing. **I. Moldovan**, redactor responsabil, ing. **Edith Beral**, prof. dr. docent ing. **E. Bratu**, membru corespondent al Academiei Republicii Socialiste România, Laureat al Premiului de Stat, conf. ing. **A. Constantinescu**, ing. **F. Cuiban**, ing. **A. Diaconescu**, acad. prof. dr. **C. Drăgulescu**, ing. **D. Goidea**, ing. **G. Manolescu**, acad. prof. dr. docent ing. **C. D. Neniţescu**, Laureat al Premiului de Stat, prof. dr. docent **I. V. Nicolescu**, ing. **P. Olteanu**, ing. **B. Roşca**, prof. dr. docent ing. **G. C. Suciu**, membru corespondent al Academiei Republicii Socialiste România, Laureat al Premiului de Stat, ing. **I. Velea**, prof. dr. docent ing. **M. Zapan**

Redactor
ing. Nelia Mihăilă

Fotografia de pe copertă reprezintă un aspect al Uzinei de fibre sintetice — Iaşi

UZINA CHIMICĂ

Hexametafosfat de sodiu utilizat în industria petroliferă alimentară
Tripolifosfat de sodiu utilizat în industria detergenţilor
Fosfat trisodic utilizat ca dedurizant al apei la cazanele de abur

Fosfat disodic utilizat în industria detergenţilor
Fosfat monopotasic utilizat în industria farmaceutică
Fosfat de dimoniu utilizat în fabricile de chibrituri

Acid sulfuric utilizat în industriile: îngrăşămintelor, petrolieră, metalurgică, textilă
Acid sulfuric pentru acumulatori

UC
VALEA CĂLUGĂREASCĂ

Fosfat tip IV (pe bază de zinc). Superfosfat pulbere, Superfosfat granulat
Superfosfat pentru industria alimentară
Săruri de topire utilizate în industria alimentară la topirea brînzeturilor

Sulfat de sodiu anhidru utilizat în industria detergenţilor şi a hîrtiei. Oleum 65% SO_3 utilizat în industria coloranţilor şi în sinteze organice

Pirosulfit de potasiu utilizat în tehnica fotografică. Pirosulfit de sodiu utilizat în industria textilă, tăbăcărie, la fabricarea coloranţilor

Uzina Chimică Valea Călugărească

PRODUSE FOSFATICE
PRODUSE SULFURICE

JUDEŢUL PRAHOVA

CONTENTS

N. BĂRBULESCU C. BORNAZ, C. GREFF
The condensation of 1-benzyl-4-piperidone with acetylene and phenylacetylene.... 323

D. ZĂVOIANU, A. MORI, E. CAVADIA
Researches concerning the nitrile hydrolysis. The alkaline hydrolysis of some benzilidene naphtylacetonitriles..... 327

R. RUSSU, G. GHEORGHE
Considerations concerning the reactivity of silicic acid soils. I. Preparing the X-type molecular sieve..... 331

V. MITRAN, L. PINTEA
Turning to account the vanadium from bauxites 337

P. SZENTGYÖRGYI
The preparation of the nickel-chromium oxide catalyst 343

I. C. RĂDUCANU
The galvanic deposit of the glossy tin from melted salt bathes by using soluble tin anode 349

M. IONESCU-BĂLCEŞTI
An analytical method for the calculus of the minimum reflux on rectifying the multicomponent mixtures 355

S. RAŞEEV, I. BURICATU,
R. DOMNEŞTEANU
The characterization of flowing through heterogenous catalytic reactors. The utilization to this end of electronic computers 361

V. MĂCRIŞ
Technical and economic considerations concerning the raw materials for obtaining ethylene in the Socialist Republic of Romania 365

GR. POPA, D. CRUCERU
Studying the absorption spectra of some azopyrazolinic compounds of zirconium and determining their solubility by the spectrophotometric method 367

L. CATON, M. POPESCU
The spectrophotometric determination of molybdenum with 5-third-octyl-pyrogalol 370

M. FĂTU
The titration of the mixture of hydrochloric acid and phosphoric acid in the presence of iron salts 372

BRIEF REPORTS

N. TEODORESCU, GH. ZUCHI
A new indicator for the direct complexometric determination of the Fe ion (III) 326

O. TOMA, T. CRIŞAN
An atomic absorption and emission spectroscopic method for the determination of Fe, Zn and Na in alumina..... 334

N. VLAHOVICI
Measuring the caloric capacities at constant pressure with the Calvet microcalorimeter by using the Peltier effect.. 353

N. Bărbulescu, C. Bornaz, C. Greff: **The condensation of 1-benzyl-4-piperidone with acetylene and phenylacetylene**

By condensation of 1-benzyl-4-piperidone with acetylene and phenylacetylene in basic catalysis, corresponding etinylpiperidinols have been synthesized. The new compounds obtained have been studied by menas of I.R. and R.M.N. spectra.

Rev. Chim. **21**, 1970, nr. 6, p. 323
D.C. 547.824:547.314.2

D. Zăvoianu, A. Mori, E. Cavadia: **Researches concerning the nitrile hydrolysis. The alkaline hydrolysis of some benzilidene naphtylacetonitriles**

The behaviour in the alkaline hydrolysis reaction of some non-saturated alpha, beta nitriles of the benzilidene naphtyl-acetonitrile type have been studied and the influences exerted by different substituents grafted on the aromatic nucleus on the speed constants and activation parameters have been followed.

Rev. Chim. **21**, 1970, nr. 6, p. 327
D.C. 547.661.3:542.938

R. Russu, G. Gheorghe: **Considerations concerning the reactivity of silicic acid soils. I. Preparing the X-type molecular sieve**

After an introduction in which the importance of the obtention of the X-type molecular type in optimum conditions is stressed, for the preparation of cracking catalysts it is insisted upon the contradictory litterature informations concerning the reactivity of some silicic acid soils.
The experimental part contains some personal research work regarding the reactivity of these soils in the reaction formation of the molecular sieve and a hypothesis is set forth concerning the reaction mechanism of the most reactive soil.

Rev. Chim. **21**, 1970, nr. 6, p. 331
D.C. 661.183.6

P. Szentgyörgyi: **The preparation of the nickel-chromium oxide catalyst**

The most important utilization fields of the nickel-chromium oxide catalyst are the following: *a)* hydrogenations in the organic chemistry; *b)* catalytic combination of hydrogen with oxygen or other molecules containing oxygen in their molecule; *c)* deuterium – marking of other substances. For preparing this catalyst, the author worked out a new method based on the fusion of the raw materials (nickel nitrate, chromium nitrate and chromic anhydride). The preparation phases are: melting of the raw material mixture, partial dehydration of the melt, calcination of the dehydrated material, reduction of the oxides obtained by calcinaton, filtration, drying, grinding, sorting, pelleting, and granulation of the stabilised catalyst. The activation of the catalyst before being used and the regeneration of the poisoned catalyst are also discussed.

Rev. Chim. **21**, 1970, nr. 6, p. 343
D.C. 66.097.3

I. C. Răducanu: **The galvanic deposit of the glossy tin from melted salt bathes by using soluble tin anode**

The paper discusses the possibility of achieving galvanic deposits of the glossy tin (on objects made of steel, copper and brass) from melted salt bathes by using a soluble anode from metallic tin. As an electrolyte served a mixture of melts (the working temperature being 325°C) formed of stannous chloride and potassium chloride to which small quantities of zinc chloride were added. Such an electrolyte allows to use unusually big cathodic current densities (50–300 A/dm^2). The present technique which is particularly rapid allows that a glossy tin layer 5 to 30 μ thick be obtained in 10 seconds.

Rev. Chim. **21**, 1970, nr. 6, p. 349
D.C. 621.357:669.687

M. Ionescu-Bălceşti: **An analytical method for the calculus of the minimum reflux on rectifying the multicomponent mixtures**

The description is given of an analytical calculus method of iterative character for the minimum reflux requisite at the separation of a multicomponent mixture with which the medium relative volatility can be considered constant for all the components.
The method is also suitable for the programming on a digital electronic computer, uses as convergence criterion the Colburn's criterion and gives results comparable with those obtained by the methods of Colburn and Underwood.

Rev. Chim. **21**, 1970, nr. 6, p. 355
D.C. 66.048.37.001.24

S. Raşeev, I. Buricatu, R. Domneşteanu: **The characterization of flowing through heterogenous catalytic reactors. The utilization to this end of electronic computers**

The paper describes the way of calculating the distribution functions of the retention time of a fluid during the passage through a reactor. The way of interpreting the aspects of the functions which characterize the flowing is discussed. These characteristic distribution functions have been obtained from the experimental curve-variation in tracee concentration at the outlet from the reactor as function of time. The calculus have been carried out by means of an electronic computer on the basis of a program worked out in the FORTRAN IV language.

Rev. Chim. **21**, 1970, nr. 6, p. 361
D.C. 681.142.523.8:66.023.23

V. Măcriş: **Technical and economic considerations concerning the raw materials for obtaining ethylene in the Socialist Republic of Romania**

After some brief considerations regarding the increase of ethylene production on a world level and in the Socialist Republic of Romania, the author critically examines the raw materials used for the pyrolysis from the viewpoint of the ethylene yields obtained, raw material consumption and uses, manufacturing costs.
The raw materials available in this country for ethylene production are pointed out insisting on the recovery of C_2^+ fraction from the poor oilfield gases used as fuel.
A table comparatively presents the main technical-economic indexes and the cost price structure of the ethylene obtained from different raw materials, the ethylene from benzene being taken as a comparative basis.

Rev. Chim. **21**, 1970, nr. 6, p. 365
D.C. 661.715.332.001.3

СОДЕРЖАНИЕ

Н. БЭРБУЛЕСКУ, К. БОРНАЗ, К. ГРЕФФ
Конденсация 1-бензил-4-пиперидона с ацетиленом и фенилацетиленом. 323

Д. ЗЭВОЯНУ, А. МОРИ, Е. КАВАДИЯ
Исследования по гидролизу нитрилов. Щелочной гидролиз ряда бензилиден нафтилацетонитрилов.- 327

Р. РУССУ, Г. ГЕОРГЕ
В связи с реактивностью гелей с кремниевой кислотой. I. Приготовление молекулярного сита типа X. 331

В. МИТРАН, Л. ПИНТЯ
Освоение ванадия из боксит. 337

П. СЕНГИОРГИЙ
Приготовление катализатора из никеля-окиси хрома 343

И. К. РЭДУКАНУ
Гальваническое отложение блестящего олова в ваннах из плавленных солей с применением оловянного растворимого анода .. 349

М. ИОНЕСКУ-БЭЛЧЕШТЬ
Аналитический метод по расчету минимального высаживания при ректификации многокомпонентных смесей. 355

С. РАШЕЕВ, И. БУРИКАТУ,
Р. ДОМНЕШТЯНУ
Характеристика текучести через гетерогенные каталитические реакторы: применение для этой цели электронных вычислительных машин 361

В. МЭКРИШ
Технико-экономические соображения относительно сырья для получения этилена в Социалистической Республике Румыния. 365

Гр. ПОПА, Д. КРУЧЕРУ
Изучение спектров поглощения ряда азопирозалоновых компонентов циркония и определения их растворимости спектрофотометрическим методом...... 367

Л. КАТОН, М. ПОПЕСКУ
Спектрофотометрическое определение молибдена с 5-терц-октилпирогалолом 370

М. ФЭТУ
Титрирование смеси соляной кислоты с фосфорной кислотой в присутствии солей железа..... 372

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Н. ТЕОДОРЕСКУ, Г. ЗУКИ
Новый индикатор для прямого комплексометрического дозирования иона Fe (III) 326

О. ТОМА, Т. КРИШАН
Спектроскопический метод поглощения и атомической передачи по определению Fe, Zn, и Na в глиноземе 334

Н. ВЛАХОВИЧ
Измерение калорийных мощностей при постоянном давлении, микрокалориметром Калвет, применяя эффект Пельтьер 353

Н. Бэрбулеску, К. Борназ, К. Грефф: **Конденсация 1-бензил-4-пиперидона с ацетиленом и фенилацетиленом.**

Конденсацией 1—бензил-4-пиперидона с ацетиленом и фенилацетиленом в щелочной катализе, синтетизировали соответствующие этинилпиперидинолы. Новые полученные составные изучали при помощи И. К. и Я. М. Р. спектров.

Rev. Chim. **21**, 1970, nr. 6, p. 323

Д.К. 547.824:547.314.2

Д. Зэвояну, А. Мори, Е. Кавадия: **Исследования по гидролизу нитрилов. Щелочной гидролиз ряда бензилиден нафтилацетонитрилов.**

Изучается поведение в щелочной реакции гидролиза ряда ненасыщенных альфа, бета нитрилов типа бензилиден нафтилацетонитрила, наблюдая за влиянием которые производят различные замещенные привитые на ароматическом ядре, на константы скорости и параметры активации.

Rev. Chim. **21**, 1970, nr. 6, p. 327

Д.К. 547.661.3:542.938

Р. Руссу, Г. Георге: **В связи с реактивностью гелей с кремниевой кислотой I. Приготовление молекулярного сита типа X.**

После введения в котором указывается значение получения молекулярного сита типа X в оптимальных условиях, для приготовления крекинговых катализаторов, останавливаются на противоречиях указанных в литературе относительно реактивности ряда гелей с кремниевой кислотой. В опытной части приводят собственные исследования по реактивности этих гелей в реакции образования молекулярного сита и делают предположение относительно механизма реакции наиболее реактивного геля.

Rev. Chim. **21**, 1970, nr. 6, p. 331

Д.К. 661.183.6

П. Сенгиоргий: **Приготовление катализатора из никеля- окиси хрома.**

Наиболее важными областями применения катализатора из никеля-окиси хрома являются: а) гидрогенизация в органической химии;б)каталитическое комбинирование водорода с кислородом или с другими молекулами которые содержат кислород в своей молекуле; к) маркировка деутерием ряда веществ. Для приготовления этого катализатора, автор составил новый метод основанный на смешивании сырья (азотат никеля, азотат хрома и хромистый ангидрид). Фазами приготовления являются: плавление смеси сырья, частичное обезвоживание раствора, кальцинирование обезвоженного материала, редукция полученных окисей путем кальцинирования, стабилизация пирофорного катализатора полученного редукцией; фильтрация, сушка, размол, сортировка, переработка в таблетки и гранулирование стабилизованного катализатора. Обсуждается также активация катализатора до его применения, а также и регенерация отравленного катализатора.

Rev. Chim. **21**, 1970, nr. 6, p. 343

Д.К. 66.097.3

И. К. Рэдукану: **Гальваническое отложение блестящего олова в ваннах из плавленных солей с применением оловянного растворимого анода**

В работе занимаются изучением возможности гальванического покрытия блестящим оловом (на изделиях изготовленных из стали, меди, латуни) в ваннах из плавленных солей, применяя растворимый анод из металлического олова. В качестве электролита применяли смесь расплавов (рабочая температура равнялась 325°C) составленной из хлористого олова и хлористого калия к которому добавили небольшое количество хлористого цинка. Такой электрод позволяет использовать катодные плотности необычно высокого тока (50—300 А/дм^2). Этот скоростной способ дает возможность в течении 10 секунд получить блестящий слой олова, толщина которого находится между 5—30 μ.

Rev. Chim. **21**, 1970, nr. 6, p. 349

Д.К. 621.357:669.687

М. Ионеску-Бэлчешть: **Аналитический метод по расчету минимального высаживания при ректификации многокомпонентных смесей.**

Приводится метод аналитического расчета интеративного характера для минимально необходимого высаживания при сепарации многокомпонентной смеси, для которой относительная средняя летучесть может быть взята как константа для всех компонентов. Этот метод можно применять и при программировании для электронного цифрового счетчика, и может служить в качестве критерия схождения критерия Колбурн и дает сопоставимые результаты с результатами полученными методами Колбурна и Ундервуда.

Rev. Chim. **21**, 1970, nr. 6, p. 355

Д.К. 66.048.37.001.24

С. Рашеев, И. Бурикату, Р. Домнештяну: **Характеристика текучести через гетерогенные каталитические реакторы; применение для этой цели электронных вычислительных машин.**

В работе описывается способ расчета функции распределения темпов и задержки флюида при его прохождении через реактор. Обсуждается способ интерпретации аспекта функций которые характеризуют текучесть. Эти характерные функции распределения были получены из опытной кривой -вариация концентрации индикатора при выходе из реактора в зависимости от времени. Расчеты производили при помощи электронной вычислительной машины, на основе программы составленной на языке ФОРТРАН IV.

Rev. Chim. **21**, 1970, nr. 6, p. 361

Д.К. 681.142.523.8:66.023.23

В. Мэкриш: **Технико-экономические соображения относительно сырья для получения этилена в Социалистической Республике Румыния.**

После краткого обозрения роста производства этилена в мировом маштабе и в Социалистической Республике Румыния, расматривается критически сырьё используемое для пиролиза с точки зрения выхода этилена, расхода сырья, выгоды, стоимости производства. Указывается неиспользованное сырье в Социалистической Республике Румыния для производства этилена, настаивая на рекуперацию фракции $C_2^=$ из бедных нефтяных газов используемых в качестве топлива. В прилагаемой таблице приводятся сравнительно главные технико-экономические показатели и структура себестоимости этилена полученного из различного сырья беря за основу сравнения -этилен из бензина.

Rev. Chim. **21**, 1970, n. 5, p. 277

Д.К. 661.715.332.001.3

INHALT

N. BĂRBULESCU, C. BORNAZ, C. GREFF
Kondensierung des 1-Benzyl-4-Piperidons mit Azetylen und Phenylazetylen.. 323

D. ZĂVOIANU, A. MORI, E. CAVADIA
Untersuchungen in bezug auf die Hydrolyse der Nitrile..... 327

R. RUSSU, G. GHEORGHE
Erwägungen in bezug auf die Reaktivität siliziumsauerer Erden. I. Bereitung des Molekularsiebs, Typ X 331

V.MITRAN, L. PINTEA
Verwertung des Vanadiums aus Bauxit 337

P. SZENTGYÖRGYI
Bereitung des Chrom-Nickeloxyd-Katalysators 343

I. C. RĂDUCANU
Glanzverzinnung in Salzschmelzbädern mit löslicher Zinnanode 349

M. IONESCU-BĂLCEŞTI
Analytische Methode zur Berechnung des minimalem Rückflusses bei der Rektifikation von Gemischen mit vielen Bestandteilen 355

S. RAŞEEV, I. BURICATU, R. DOMNEŞTEANU
Kennzeichnung des Durchflusses in heterogenen katalytischen Reaktoren. Diesbezügliche Anwendung der elektronischen Rechner 361

V. MĂCRIŞ
Technisch-wirtschaftliche Erwägungen in bezug auf den Rohstoff für die Erzeugung des Ethylens in der Sozialistischen Republik Rumänien 365

GR. POPA, D. CRUCERU
Untersuchung der Absorptionsspektren einiger azopyrozelonischen Verbindungen des Zirkoniums und die Bestimmung ihrer Löslichkeit durch die spektrophotometrische Methode 367

L. CATON, M. POPESCU
Spektrophotometrische Bestimmung des Molybdäns mit 5-Terz-Oktyl-Pyrogallol 370

M. FĂTU
Titration des Gemisches Salzsäure und Phosphorsäure in Anwesenheit der Eisensalze..... 372

KURZREFERATE

N. TEODORESCU, GH. ZUCHI
Ein neuer Indikator zur direkten komplexometrischen Bestimmung des Fe-Ions (III) 326

O. TOMA, T. CRIŞAN
Spektroskopisches Absorbtionsverfahren und atomare Emission für den Nachweis des Fe, Zn und Na in Aluminiumoxyd 334

N. VLAHOVICI
Messung der kalorischen Leistung bei konstantem Druck mit dem Calvet-Mikrokalorimeter und Anwendung des Peltier-Effekts 353

N. Bărbulescu, C. Bornaz, C. Greff: **Kondensierung des 1-Benzyl-4-Piperidons mi Azetylen und Phenylazetylen**

Durch die Kondensierung des 1-Benzyl-4Piperidons mit Azetylen und Phenylazetylen in basischen Katalyse wurden entsprechende Äthynil-Piperidinole synthetisiert. Die neu erzielten Verbindungen wurden mit Hilfe der IR-und RMN-Spektren untersucht.

Rev. Chim. **21**, 1970, nr. 6, p. 323
D.K. 547.824.547.314.2.

D. Zăvoianu, A. Mori, E. Cavadia: **Untersuchungen in bezug auf die Hydrolyse der Nitrile**

Es wird das Verhalten einiger ungesättigten Alpha- und Bettanitrile vom Typ Naphtyl-Azetonitrii in der alkalischen Hydrolyse untersucht und der Einfluss der verschiedenen, auf den aromatischen Kern gepflanzten Substituenten auf die Geschwindigkeitskonstanten und die Aktivierungsparameter verfolgt.

Rev. Chim. **21**, 1970, nr. 6, p. 327
D.K. 547.661.3:542.938

R. Russu, G. Gheorghe: **Erwägungen in bezug auf die Reaktivität siliziumsauerer Erden. I. Bereitung des Molekularsiebs, Typ X**

Nach einer Einführung, in der auf die Bedeutung der Herstellung von Molekularsieben Typ X, unter Optimalbedingungen, für die Bereitung von Krakkatalysatoren hingewiesen wird, werden widersprechende Meinungen in der Fachliteratur in bezug auf die Reaktivität einiger siliziumsaueren Erden erörtert.
Der experimentelle Teil bezieht sich auf eigene Untersuchungen im Zusammenhang mit der Reaktivität dieser Erden bei der Bildungsreaktion des Molekularsiebs. Gleichzeitig wird eine Hypothese über den Reaktionsmechanismus des reaktivsten Molekularsiebs aufgestellt.

Rev. Chim. **21**, 1970, nr. 6, p. 331
D.K. 661.183.6

P. Szentgyörgyi: **Bereitung des Chrom-Nickeloxyd-Katalysators**

Die wichtigsten Anwendungsbereiche des Chrom-Nickeloxyd-Katalysators sind folgende: *a)* Hydrierung in der organischen Chemie; *b)* katalytische Kombination des Wasserstoffs mit Sauerstoff oder anderen Verbindungen, die Sauerstoff in ihrem Molekül enthalten; *c)* Deuteriummarkierung einiger Stoffe. Für die Bereitung dieses Katalysators entwickelte der Verfasser ein neues Verfahren, das auf der Verschmelzung der Rohstoffe (Nickelnitrat, Chromnitrat und Chromanhydried) fusst. Die Bereitungsphasen umfassen: Schmelzen des Rohstoffgemisches, teilweise Dehydrierung der Schmelze, Kalzinieren des dehydrierten Stoffes, Reduktion der erzielten oxyde durch Kalzinieren, Stabilisation des durch Reduktion erzielten pyrophorischen Katalysators, Filtrieren, Trocknen, Mahlen, Sortieren Tablettieren und Körnung des stabilisierten Katalysators. Ferner wird die Aktivierung des Katalysators vor der Verwendung und die Regeneration des vergifteten Katalysators behandelt.

Rev. Chim. **21**, 1970, nr. 6, p. 343
D.K. 66.097.3

I. C. Răducanu: **Glanzverzinnung in Salzschmelzebädern mit löslicher Zinnanode**

Der Verfasser untersucht die Möglichkeiten der Glanzverzinnung (von Werkstücken aus Stahl, Kupfer und Messing) in Salzschmelzebädern mit Verwendung löslicher Anoden aus metallischem Zinn. Als Elektrolyt diente ein Schmelzegemisch (Arbeitstemperatur bei 325°C) bestehend aus Zinnchlorid und Kaliumchlorid mit geringen Zusätzen von Zinkchlorid. Ein solches Elektrolyt gestattet die Verwendung einer ungewöhnlich hohen Kathodenstromdichte (50—300 A/dm²). Dieses Verfahren ist äusserst rasch, d.h. innerhalb von 10 Sekunden kann ein Glanzüberzug aus Zinn mit einer Dicke zwischen 5—30μ erzielt werden

Rev Chim. **21**, 1970, nr. 6, p. 349
D.K. 621.357.669.687.

M. Ionescu-Bălceşti: **Analytische Methode zur Berechnung des minimalen Rückflusses bei der Rektifikation von Gemischen mit vielen Bestandteilen**

Der Verfasser beschreibt ein analytisches Berechnungsverfahren mit iterativem Charakter, für den minimalen Bedarfsrückfluss bei der Trennung eines bestandteilreichen Gemisches, wofür die relative Durchschnittsflüchtigkeit für alle Bestandteile als konstant angesehen werden kann.
Das Verfahren eignet sich auch für die Programmierung eines Elektronenrechners, dient als Konvergenzkriterium zum Colbrun-Kriterium und ergibt gleichgute Ergebnisse wie die Methoden Colbrun und Underwood.

Rev. Chim. **21**, 1970, nr. 6, p. 355
D.K. 66.048.37.001.24

S. Raşeev, I. Buricatu, R. Domneşteanu: **Kennzeichnung des Durchflusses in heterogenen katalytischen Reaktoren. Diesbezügliche Anwendung der elektronischen Rechner**

Die Verfasser beschreiben die Berechnungsweise der Verteilungsfunktionen der Rückhaltezeiten einer Flüssigkeit beim Durchfluss durch einen Reaktor. Es wird die Auswertung des Funktionenaspekts, für die Durchflusskennzeichnung erörtert. Diese charakteristischen Verteilungsfunktionen wurden aus der Experimentalkurve, der Variation der Trassierkonzentration am Reaktorausgang im Verhältnis zur Zeit erzielt. Die Berechnungen erfolgten mit Hilfe eines elektronischen Rechners auf Grund eines nach dem FORTRAN—IV-System aufgestellten Programms.

Rev. Chim. **21**, 1970, nr. 6, p. 361
D.K. 681.142.523.8:66.023.23

V Măcriş: **Technisch-wirtschaftliche Erwägungen in bezug auf den Rohstoff für die Erzeugung des Ethylens in der Sozialistischen Republik Rumänien**

Nach einem kurzen Überblick über die Steigerung der Ethylenproduktion auf Weltebene und in der SR Rumänien werden die Rohstoffe für die Pyrolyse vom Standpunkt der Ethylenausbeute, des Rohstoffverbrauchs und der Nützlichkeit sowie der Gestehungskosten kritisch bewertet.
Es werden die, in der SR Rumänien vorhandenen Rohstoffe für die Ethylenherstellung angeführt und auf die Rückgewinnung der C_2^+ Fraktion aus den Sondenarmgas, das zu Heizzwecken verwendet wird, hingewiesen.
In einer Tabelle werden vergleichsweise die wichtigsten technischen und wirtschaftlichen Kennziffern und die Struktur des Gestehungspreises des Ethylens aus verschiedenen Rohstoffen angeführet wobei als Vergleichsbasis das aus Benzin gewonnene Ethylen genommen wurde.

Rev. Chim. **21**, 1970, nr. 6, p. 365
D.K. 661.715.332.001.3

SOMMAIRE

N. BĂRBULESCU, C. BORNAZ. C. GREFF
La condensation de la 1-benzyle-4-pipéridone avec l'acétylène et le phényilacétylène 323

D. ZĂVOIANU, A. MORI, E. CAVADIA
Recherches sur l'hydrolyse des nitriles. L'hydrolyse alcaline de certains benzilidène naphtyl-acétonitriles 327

R. RUSSU, G. GHEORGHE
Considérations sur la réactivité des sols d'acide silicique. I. Préparation du tamis moléculaire du type X..... 331

V. MITRAN, L. PINTEA
La mise en valeur du vanadium des bauxites 337

P. SZENTGYÖRGYI
Le préparation du catalyseur nickel-oxyde de chrome 343

I. C. RĂDUCANU
Le dépôt galvanique de l'étain luisant des bains de sels fondus en utilisant l'anode soluble d'étain 349

M. IONESCU-BĂLCEŞTI
Methode analytique pour la calcul de reflux minimum à la rectification des mélanges multicomposants..... 355

S. RAŞEEV, I. BURICATU,
R. DOMNEŞTEANU
La caractérisation de l'écoulement par des réacteurs catalytiques hétérogènes. L'utilisation à cet effet des machines électroniques de calcul..... 361

V. MĂCRIŞ
Considérations techniques et économiques sur les matières premières pour l'obtention de l'éthylène en République Socialiste de Roumanie 365

GR. POPA, D. CRUCERU
L'étude des spectres d'absorption de certains composés azopyrazolinique du zirconium et la détermination de leur solubilité par la méthode spectrophotométrique.... 367

L. CATON, M. POPESCU
Détermination spectrophotométrique du molybdène avec le 5-tiers-octyl-pyrogalol 370

M. FĂTU
Le titrage du mélange d'acide chlorhydrique et d'acide phosphorique en présence des sels de fer..... 372

BRÈVES COMMUNICATIONS

N. TEODORESCU, GH. ZUCHI
Un nouvel indicateur pour le dosage complexométrique direct de l'ion Fe (III) 322

O. TOMA, T. CRIŞAN
Méthode spectroscopique d'absorption et d'émission atomique pour la détermination du Fe, Zn et Na de l'alumine.... 334

N. VLAHOVICI
Le mesurage des capacités caloriques à pression constante avec le microcalorimètre Calvet en utilisant l'effet Peltier 353

N. Bărbulescu, C. Bornaz, C. Greff: **La condensation de la 1-benzyle-4-pipéridone avec l'acétylène et le phénylacétylène**

Par condensation du 1-benzyle-4-pipéridone avec l'acétylène et le phénylacétylène, en catalyse basique, on a synthétisé les étinyl-pipéridinols correspondants. Les nouveaux composés obtenus ont été étudiés à l'aide des spectres I.R. et R.M.N.

Rev. Chim. **21**, 1970, nr. 6, p. 323
C.D. 547.824:547.314.2

D. Zăvoianu, A. Mori, E. Cavadia: **Recherches sur l'hydrolyse des nitriles. L'hydrolyse alcaline de certains benzilidène napthyl-acétonitriles**

On étudie le comportement dans la réaction d'hydrolyse alcaline de certains nitriles alpha, bêta non saturés du type benzilidène naphtylacétonitrile, en suivant les influences exercées par différents substituants greffés sur le noyau aromatique sur les constantes de vitesse et les paramètres d'activation

Rev. Chim. **21**, 1970, nr. 6. 327
C.D. 547.661.3.542.938

R. Russu, G. Gheorghe: **Considérations sur la réactivité des sols d'acide silicique. I. Préparation du tamis moléculaire du type X.**

Après une introduction où l'on souligne l'importance de l'obtention du tamis moléculaire du type X dans des conditions optimums, pour la préparation des catalyseurs de craquage, on insiste sur les informations contradictoires fournies par la littérature en ce qui concerne la réactivité de certains sols d'acide silicique.
Dans la partie expérimentale, on présente les recherches propres sur la réactivité de ces sols dans la réaction de formation du tamis moléculaire et on fait une hypothèse sur le mécanisme de réaction du sol le plus réactif.

Rev. Chim. **21**, 1970, nr. 6, p. 331
C.D. 661.183.6

P. Szentgyörgyi: **La préparation du catalyseur nickel-oxyde de chrome**

Les principaux domaines d'utilisation du catalysleur nickel-oxyde de chrome sont les suivants: *a)* hydrogénations en chimie organique; *b)* combinaison catalytique de l'hydrogène avec l'oxygène ou avec d'autres molécules contenant de l'oxygène dans leur molécule; *c)* le marquage au deuthérium de certaines substances. En vue de la préparation de ce catalyseur, l'auteur a élaboré une nouvelle méthode basée sur la fusion des matières premières (azotate de nickel, azotate de chrome et anhydride chromique). Les phases de la préparation sont: la fusion du mélange de matières premières, la déhydratation partielle de la coulée, la calcination du matériel déhydraté, la réduction des oxydes obtenus par calcination, la stabilisation du catalyseur pyrophorique obtenu par réduction, filtrage, séchage, broyage, triage, tablettage et granulation du catalyseur stabilisé. On discute également l'activation du catalyseur avant l'utilisation, ainsi que la régénération du catalyseur empoisonné.

Rev. Chim. **21**, 1970, nr. 6, p. 343
C.D. 66.097.3

I. C. Răducanu: **Le dépôt galvanique de l'étain luisant des bains de sels fondus en utilisant l'anode soluble d'étain**

On s'occupe de la possibilité de réaliser le dépôt galvanique de l'étain luisant (sur des objets confectionnés en acier, cuivre et laiton) des bains de sels fondus, en utilisant un anode soluble en étain métallique. Comme électrolyte a servi un mélange de coulées (la température de travail étant de 325°C) formé de chlorure stanneux et de chlorure de potassium auquel on a ajouté de faibles quantités de chlorure de zinc. Un pareil électrolyte permet d'utiliser des densités cathodiques de courant inhabituellement grandes (50—300 A/dm²). Le présent procédé qui est particulièrement rapide permet d'obtenir en 10 secondes une couche luisante d'étain dont l'épaisseur est comprise entre 5 et 30 μ.

Rev. Chim. **21**, 1970, nr. 6, p. 349
C.D. 621.357:669.687

M. Ionescu-Bălceşti: **Méthode analytique pour le calcul du reflux minimum à la rectification des mélanges multicomposants**

On présente une méthode de calcul analytique au caractère itératif pour le reflux minimum nécessaire à la séparation d'un mélange multicomposant chez qui la volatilité relative moyenne peut être considérée constante pour tous les composants.
La méthode se prête aussi à la programmation sur un calculateur électronique numérique, emploie comme critérium de convergeance le critérium de Colburn et donne des résultats comparables à ceux obtenus par les méthodes Colburn et Underwood.

Rev. Chim. **21**, 1970, nr. 6, p. 355
C.D. 66.048.37.001.24

S. Raşeev, I. Buricatu, R. Domneşteanu: **La caractérisation de l'écoulement par des réacteurs catalytiques hétérogènes. L'utilisation à cet effet des machines électroniques de calcul**

L'article présente la modalité de calcul des fonctions de distribution des temps de rétention d'un fluide lors du passage par un réacteur. On discute la manière d'interpréter l'aspect des fonctions qui caractérisent l'écoulement. Ces fonctions de distribution caractéristiques ont été obtenues de la courbe expérimentale-variation de la concentration du traceur à la sortie du réacteur en fonction du temps. Les calculs ont été effectués à l'aide d'une machine électronique de calcul sur la base d'un programme élaboré dans le langage FORTRAN IV.

Rev. Chim. **21**, 1970, nr. 6, p. 361
C.D. 681.142.523.8:66.023.23

V. Măcriş: **Considérations techniques et économiques sur les matères premières pour l'obtention de l'éthylène en République Socialiste de Roumanie**

Après un coup d'œil sur l'augmentation de la production d'éthylène sur le plan mondial et en République Socialiste de Roumanie, on examine critiquement les matières premières utilisées pour la pyrolyse du point de vue des rendements d'éthylène obtenus, des consommations de matières premières et des emplois, des coûts de fabrication.
On précise les matières premières disponibles en République Socialiste de Roumanie pour la fabrication de l'éthylène, en insistant sur la récupération de la fraction C_2^+ des gaz pauvres de chantier utilisés comme combustible.
On présente de façon comparative dans un tableau les principaux indices technico-économiques et la structure du prix de revient de l'éthylène obtenu de matières premières différentes, en prenant comme base de comparaison l'éthylène d'essence.

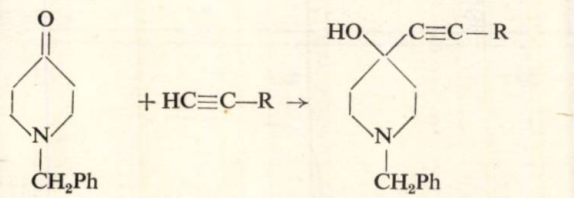
Rev. Chim. **21**, 1970, nr. 6, p. 365
C.D. 661.715.332.001.3

N. Bărbulescu, C. Bornaz şi C. Greff

Condensarea 1-benzil-4-piperidonei cu acetilenă şi fenilacetilenă

În ultima perioadă, literatura de specialitate indică o serie de lucrări [1—4] care au ca obiect sinteza şi aplicaţiile unor etinil-piperidinoli. Astfel s-a constatat că aceste substanţe pot prezenta o activitate anestezică, bactericidă sau fungicidă. De asemenea, aceste produse pot constitui materii prime pentru sinteza unor substanţe greu accesibile pe alte căi [5, 6].

În continuarea unor cercetări [7, 8], s-a efectuat condensarea 1-benzil-4-piperidonei cu acetilena şi fenilacetilena:



(I) (II) a) R = H b) R = Ph

Etinil-piperidinolii (II a şi b) obţinuţi au fost studiaţi prin spectrele I.R. şi R.M.N.

În spectrele I.R. ale 1-benzil-4-etinil-4-piperidinolului (II a) (fig. 1) şi 1-benzil-4-feniletinil-4-piperidinolului (II b) (fig. 2) apar o serie de benzi caracteristice, indicate în tabela 1.

În figurile 3 şi 4 sînt prezentate spectrele R.M.N. ale 1-benzil-4-etinil-4-piperidinolului (II a) şi 1-benzil-4-feniletinil-4-piperidinolului (II b), iar atribuirile benzilor sînt arătate în tabelele 2 şi 3.

Tabela 1

BENZI CARACTERISTICE DIN SPECTRUL I.R.

Nr. crt.	Atribuire	cm^{-1} (II a)	cm^{-1} (II b)
1	Vibraţia de deformaţie în fază a legăturii C—H din inelul benzenic monosubstituit	708	702
2	Idem — ΦCC	750	762
3	ν_{C-N} (amină terţiară)	1 348	1 350
4	ν_{C-N} (nucleu benzenic)	1 640	1 645
5	$\nu_{C\equiv C}$ (acetilenă monosubstituită)	2 110	—
6	$\nu_{C\equiv C}$ (acetilenă disubstituită)	—	2 230
7	$\nu_{\equiv C-H}$	3 300	—
8	ν_{OH}	3 420—60	3 440—60

Tabela 2

BENZILE SPECTRULUI R.M.N. AL COMPUSULUI (II a)

Nr. crt.	δ, p.p.m.	Numărul de H	Multiplicitate	Atribuire
1	1,76—2,20	4	multiplet	grupările CH_2 din poziţiile 3 şi 5
2	2,26—2,82	4	multiplet	grupările CH_2 din poziţiile 2 şi 6
3	2,48	1	singlet	H acetilenic
4	2,92*	1	singlet	H oxidrilic
5	3,50	2	singlet	gruparea CH_2 benzilică
6	7,25	5	singlet	H aromatici

* Prin diluarea soluţiei, semnalul se deplasează spre cîmpuri mai mari.

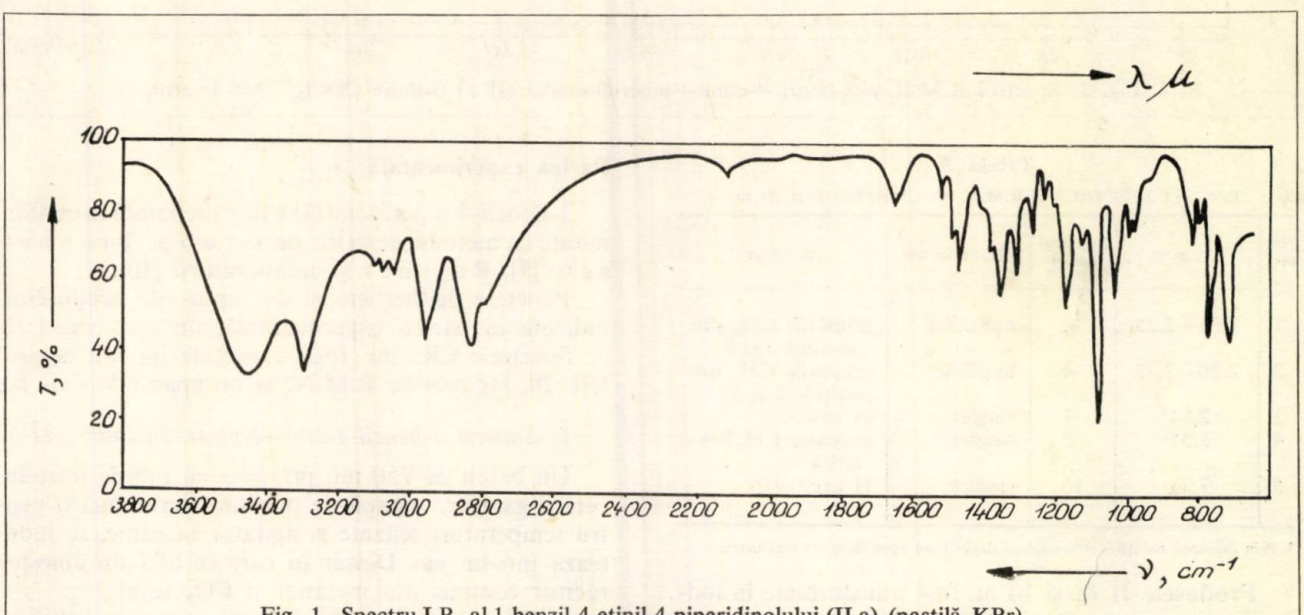


Fig. 1. Spectru I.R. al 1-benzil-4-etinil-4-piperidinolului (II a) (pastilă KBr).

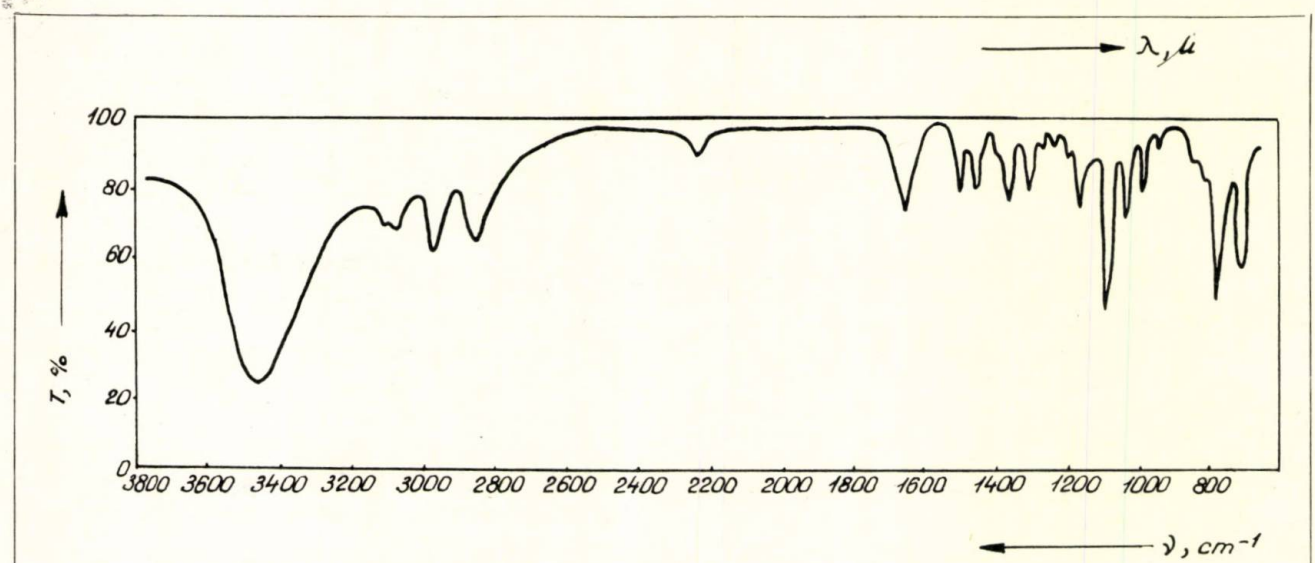


Fig. 2. Spectru I.R. al 1-benzil-4-feniletinil-4-piperidinolului (II b) (pastilă KBr).

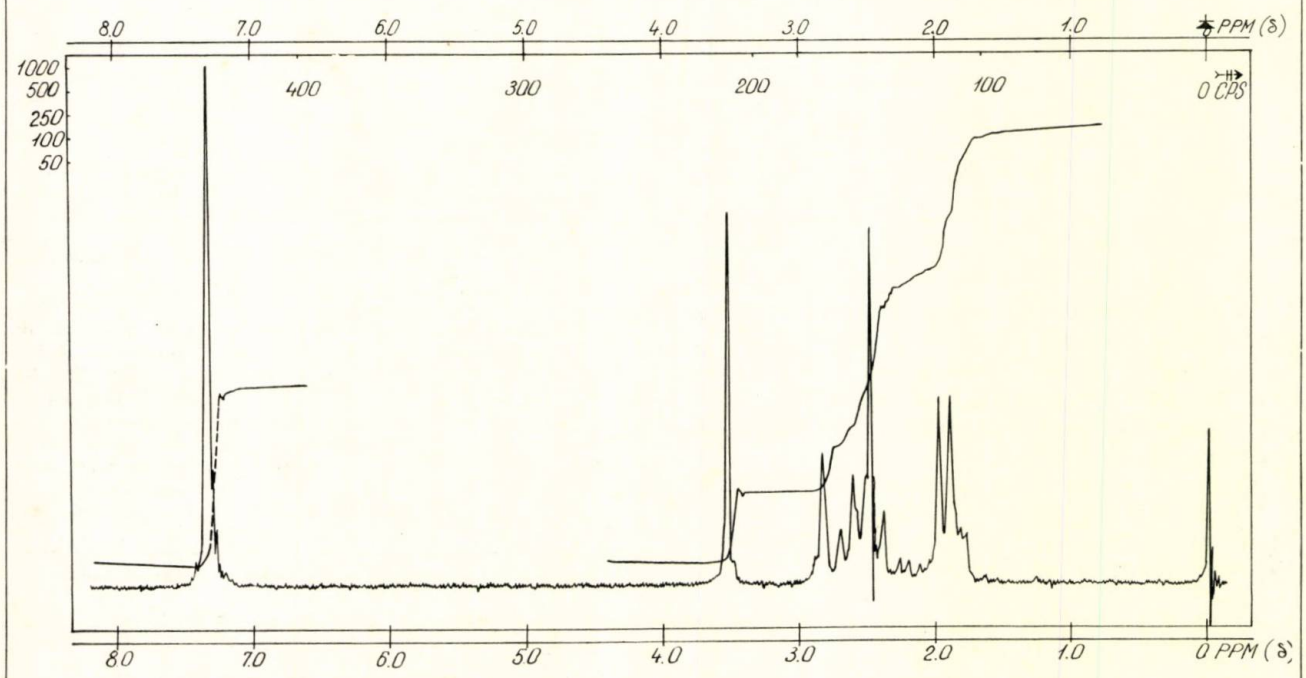


Fig. 3. Spectrul R.M.N. al 1-benzil-4-etinil-4-piperidinolului (II a) (soluție $CDCl_3$, TMS intern).

Tabela 3

BENZILE SPECTRULUI R.M.N. AL COMPUSULUI (II b)

Nr. crt.	δ, p.p.m.	Numărul de H	Multiplicitate	Atribuire
1	1,84—2,25	4	multiplet	grupările CH_2 din pozițiile 3 și 5
2	2,30—2,73	4	multiplet	grupările CH_2 din pozițiile 2 și 6
3	2,84*	1	singlet	H oxidrilic
4	3,55	2	singlet	gruparea CH_2 benzilică
5	7,33	10	singlet	H aromatici

* Prin diluarea soluției, semnalul se deplasează spre cîmpuri mai mari.

Produsele II (a și b) au fost transformate în iodmetilații corespunzători (III a și b), compuși cu puncte de topire ridicate.

Partea experimentală

1-Benzil-4-piperidona (I) a fost preparată în conformitate cu metoda descrisă de G r o b și B r e n n e i s e n [9], R a j s n e r și colaboratorii [10].

Punctele de fierbere și de topire ale produselor, indicate în partea experimentală, nu sînt corectate.

Spectrele I.R. au fost executate la un aparat UR 20, iar cele de R.M.N. la un aparat Varian 60.

1. *Sinteza 1-benzil-4-etinil-4-piperidinolului (II a)*

Un balon de 750 ml, prevăzut cu tub de introducere a gazelor, supapă de presiune, termometru pentru temperaturi scăzute și agitator mecanic, se montează într-un vas Dewar în care se află un amestec răcitor compus din metanol și CO_2 solid.

În balon se introduc 350 ml amoniac lichid și 0,1 g azotat feric. În decurs de o oră, cu agitare și

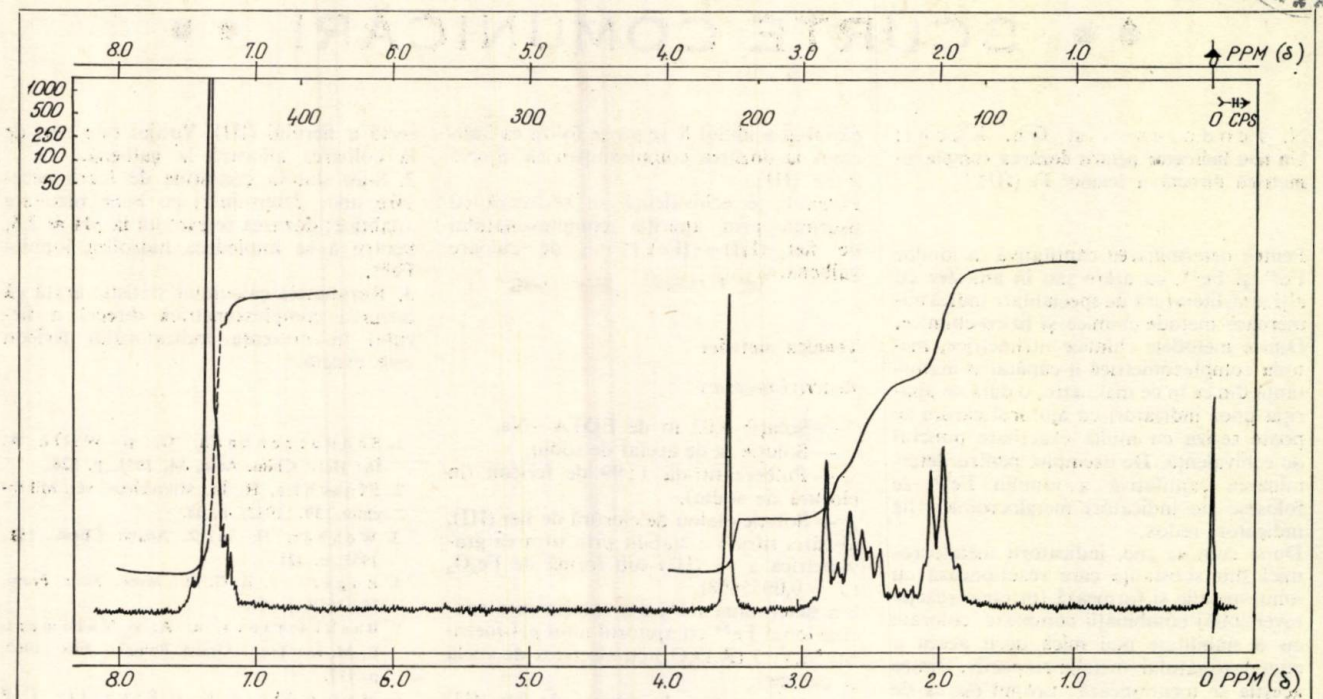


Fig. 4. Spectrul R.M.N. al 1-benzil-4-feniletinil-4-piperidinolului (II b) (soluție $CDCl_3$, TMS intern).

răcire la —35°C, se adaugă 6 g sodiu, tăiat în bucățele mici. Se trece apoi un curent de acetilenă purificată și uscată, timp de 4—5 ore.

În soluția de acetilură de sodiu se adaugă, sub agitare și răcire la —35°C, 44 g (0,233 moli) 1-benzil-4-piperidonă, dizolvată în 150 ml eter etilic anhidru. Adăugarea se face în decurs de o oră, în care timp se trece în continuare acetilenă.

După terminarea adăugării piperidonei, se mai trece acetilenă prin instalație încă două ore.

Amestecul de reacție este descompus cu 13,5 g (0,25 moli) clorură de amoniu solidă, adăugată treptat, în decurs de o jumătate de oră. Se lasă peste noapte pentru a se evapora amoniacul.

Se adaugă 200 ml soluție saturată de azotat de amoniu și 50—75 ml soluție 25% de amoniac (mediul trebuie să fie alcalin). Soluția apoasă a fost extrasă continuu cu eter, într-un extractor, timp de 12 ore.

Extractul eteric se usucă pe Na_2SO_4 anhidru, se îndepărtează eterul, și reziduul se distilă la presiune scăzută. Se obțin 36 g (72% randament) 1-benzil-4-etinil-4-piperidinol (II a) cu p.f. = 130—8°C/1,1 mm Hg.

Prin ședere, produsul cristalizează. A fost purificat prin recristalizare din hexan și se prezintă sub formă de cristale aciculare și plăcuțe de culoare albă, cu p.t. = 96°C.

Analiză de azot: $C_{14}H_{17}ON$; M = 215
calculat = 6,89% N
găsit = 6,71% N

2. *Sinteza 1-benzil-4-feniletinil-4-piperidinolului (II b)*

Într-un balon cu trei gîturi, de 750 ml, prevăzut cu pîlnie de picurare, agitator mecanic și refrigerent ascendent protejat cu tub de $CaCl_2$ anhidră, se introduc 27 g KOH fin pulverizat, 300 ml eter etilic anhidru și 51 g (0,27 moli) 1-benzil-4-piperidonă.

Se răcește conținutul balonului la —5°C și se adaugă, sub agitare, 24 g (0,24 moli) fenilacetilenă proaspăt distilată, cu o astfel de viteză încît temperatura să se mențină coborîtă.

După adăugarea fenilacetilenei, masa de reacție se agită încă 4 ore la temperatura camerei.

Se acidulează cu HCl 18%, față de roșu de Congo, și se extrage cu eter fenilacetilena nereacționată.

Soluția apoasă de baze organice se tratează cu o soluție de KOH 20%. Precipitatul format se filtrează. Produsul brut cîntărește 42,8 g (61,3% randament).

Prin recristalizare din etanol 50%, se obține 1-benzil-4-feniletinil-4-piperidinolul (II b) pur, sub formă de cristale aciculare, albe, cu p.t. = 115,5°C.

Analiză de azot: $C_{20}H_{21}ON$; M = 291
calculat = 4,81% N
găsit = 5,15% N

3. *Sinteza derivaților iodmetilați (III a și b)*

Derivații iodmetilați au fost obținuți din etinil-piperidinolii (II a și b), prin acțiunea unui exces de iodură de metil, în soluție acetonică. Cristalele obținute au fost purificate prin recristalizare din amestec etanol — acetonă (1 : 9).

Iodura de 1-metil-1-benzil-4-etinil-4-piperidoniu (III a) are p.t. = 209—210°C, iar iodura de 1-metil-1-benzil-4-feniletinil-4-piperidoniu (III b) are p.t. = = 196°C.

Bibliografie

1. Azerbaiev, I. N., Sarbaiev, T. G. și Erjanov, K. B. În: Khim. geterotsikl. Soedin, 1968, p. 121.
2. Nazarov, I. N., Sarifkanov, A. S. și Sarbaiev, T. C. În: Zhur. Obsh. Khim., 30, 1960, p. 2 904.
3. * * * U. S. patent, 2 584 429 1952; Chem. Abstr., 46, 1952, p. 9 605.
4. Prostakov, N. S. și Kuricev, V. A. În: Khim. geterotsikl. Soedin., 1965, p. 850.
5. Vartanian, S. A. și Shagbatian, S. L. În: Khim. geterotsikl. Soedin., 1966, p. 427.
6. Azerbaiev, I. N., Sarbaiev, T. G. și Basîmbekov, M. B. În: Khim. geterotsikl. Soedin., 1968, p. 833.
7. Bărbulescu, N. și Bornaz, C. În: Rev. Chim. 20, 1969, p. 129.
8. Bărbulescu, N., Bornaz, C. și Greff, C. În: Rev. Chim. 20, 1969, p. 373.
9. Grob, C. A. și Brenneisen, P. În: Helv. Chim. Acta, 41, 1958, p. 1 184.
10. Rajsner, M., Adlerova, E. și Protiva, M. În: Coll. Czech. Chem. Commun, 28, 1963, p. 1 031.

•• SCURTE COMUNICĂRI ••

N. Teodorescu şi Gh. Zuchi:

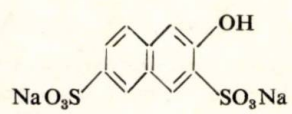
Un nou indicator pentru dozarea complexometrică directă a ionului Fe (III) *

Pentru determinarea cantitativă a ionilor Fe^{2+} şi Fe^{3+}, ca atare sau în amestec cu alţi ioni, literatura de specialitate indică numeroase metode chimice şi fizico-chimice. Dintre metodele chimice titrimetrice, metoda complexometrică a căpătat o importanţă din ce în ce mai mare, o dată cu apariţia unor indicatori cu ajutorul cărora se poate sesiza cu multă exactitate punctul de echivalenţă. De exemplu, pentru determinarea cantitativă a ionului Fe^{3+} se folosesc fie indicatori metalocromici, fie indicatori redox.

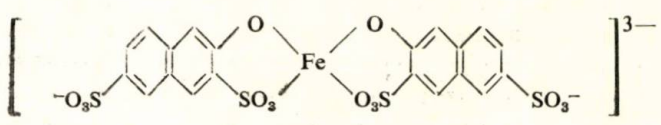
După cum se ştie, indicatorii metalocromici sînt substanţe care reacţionează cu ionul metalic şi formează (printr-o reacţie reversibilă) combinaţii complexe colorate cu o stabilitate mai mică decît aceea a complexonatului metalic respectiv. Dintre aceştia se menţionează: tironul (sarea de sodiu a acidului pirocatehin-3,5-disulfonic) [1], acidul sulfosalicilic [2—5], acidul *o*-carboxifenil-azocromotropic [6], acidul 3-hidroxi-2-naftoic [7—8], acidul α-5,5′-trimetilformarin-3,3′-dicarboxilic [9], 5-hidroxi-2-(hidroxietil)-1,5-piran [10], salicilaldehidsemicarbazina [11], cromazurolul S [12], tiocianaţii alcalini sau tiocianatul de amoniu [13].

Indicatorii redox îşi schimbă culoarea la o anumită valoare a potenţialului sistemului oxido-reducător Fe^{3+}/Fe^{2+}; se folosesc cu bune rezultate următoarele substanţe: albastru de variamin [14, 15], verdele „Bindschedler" [16], combinaţia Fe (II)-cacotelin [17], combinaţia tiocianat de potasiu-*p*-anisidin [18].

S. M. Sinha şi A. K. Dey arată că produsul 2-naftol-3,6-disulfonatul de sodiu (sarea acidului R, fericon) este un reactiv foarte sensibil pentru identificarea ionului Fe^{3+} [19]:



La *p*H ≈ 2,5, cei doi reactanţi formează o combinaţie complexă de culoare albastru deschis în care raportul de combinare Fe^{3+}: fericon este 1 : 2; autorii menţionaţi propun următoarea formulă de structură pentru combinaţia respectivă:



Plecînd de la premisa că există o diferenţă apreciabilă între constanta de stabilitate a acestei combinaţii ($k = 2{,}51 \cdot 10^6$) şi aceea a complexonatului de fier (III) — ($k = 1{,}25 \cdot 10^{25}$) — s-a ajuns la concluzia că sarea acidului R se poate folosi ca indicator la dozarea complexometrică directă a Fe (III).

Punctul de echivalenţă se sesizează cu uşurinţă prin apariţia complexonatului de fier (III) — $[FeY]^-$ —, de culoare galbenă.

Tehnica metodei

Reactivi necesari

— Soluţie 0,02 m de EDTA—Na.
— Soluţie m de acetat de sodiu.
— Pulbere titrată 1 : 99 de fericon (în clorură de sodiu).
— Soluţie-etalon de clorură de fier (III), al cărei titru s-a stabilit prin titrarea gravimetrică a Fe (III) sub formă de Fe_2O_3 ($T = 0{,}0055698$).

S-a determinat $[H^+]$ din soluţia care conţine ionul Fe^{3+} cu ajutorul unui *p*H-metru tip M.V. 5 (R.D.G.) cu electrozi de sticlă şi calomel.

Din proba-etalon de clorură de fier (III) se măsoară într-un vas de titrare 4 ml şi se diluează cu 50 ml apă distilată; se adaugă 20 de picături soluţie molară de acetat de sodiu (pentru a aduce valoarea *p*H-ului către 2,5) şi apoi pulbere titrată de fericon. Se titrează (la 30—40°C) cu o soluţie de EDTA pînă ce culoarea albastră trece în galben-deschis.

1 ml complexon III 0,02 m = 0,001117 g Fe^{3+}.

Rezultatele determinării Fe (III) prin metoda propusă sînt înscrise în tabela 1.

Concluzii

1. S-a folosit fericonul (sarea de sodiu a acidului 2-naftol-3,6-disulfonic) ca indicator la dozarea complexometrică directă a fierului (III). Virajul este net, de la culoarea albastră la galbenă.
2. S-au stabilit condiţiile de lucru necesare unor determinări cu bune rezultate analitice; dozarea se execută la *p*H ≈ 2,5, pentru a se împiedeca hidroliza ionului Fe^{3+}.
3. Rezultatele calculului statistic arată că dozarea complexometrică directă a fierului în prezenţa indicatorului fericon este exactă.

Tabela 1

REZULTATELE OBŢINUTE LA DOZAREA IONULUI Fe^{3+}

Nr. crt.	Cantitatea luată în lucru, g	Găsit la dozare		Eroarea faţă de medie	Calculul statistic
		g	%		
1	0,02227	0,02230	100,13	+0,28	$M = 99{,}85$
2	0,02283	0,02286	100,13	+0,28	$n = 10$
3	0,02339	0,02341	100,08	+0,23	$S = \pm 0{,}3196$
4	0,02395	0,02391	99,83	—0,02	$S_M = \pm 0{,}10103$
5	0,02450	0,02444	99,75	—0,10	
6	0,02506	0,02502	99,84	—0,01	$\alpha = 0{,}95$
7	0,02562	0,02562	100,00	+0,15	$t_\alpha = 2{,}26$
8	0,02617	0,02593	99,07	—0,78	$A = 99{,}85 \pm 0{,}2283$
9	0,02673	0,02664	99,66	—0,19	
10	0,02729	0,02730	100,03	+0,18	

1. Schwarzenbach, G. şi Willi, A. În: Helv. Chim. Acta, **34**, 1951, p. 528.
2. Flaschka, H. În: Mikrochem. ver. Mikrochim, **39**, 1952, p. 38.
3. Wehber, H. În: Z. Analyt. Chem., **158**, 1957, p. 321.
4. Bogareva, K. G. În: Mosc. Zhur. Prom. **25**, 1959, p. 44.
5. Bashkirtseva, A. A. şi Yakimets, E. M. În: Trudy Uralsk Politekh. Inst., 1960, p. 117.
6. Majumdar, A. K. şi Savariar, C. P În: Z. Analyt. Chem., **174**, 1960, p. 197.
7. Pande, C. S. şi Srivastava, T. S. În: Z. Analyt. Chem. **172**, 1960, p. 356.
8. Kristiansen, H. În: Anal. Chim. Acta, **25**, 1961, p. 513.
9. Arikawa, Y. şi Kato, T. În: Technol. Repts. Tohoku Univ., **26**, 1962, p. 205.
10. Fritz, J. S., Richard, M. J. şi Karraker, S. K. În: Anal. Chem.. **30**, 1958, p. 1 347.
11. Malowan, L. S. şi Alegre, M. În: Ciencia (Mexico), **20**, 1960, p. 205.
12. Musil, A. şi Theis, M. În: Z. Analyt. Chem., **144**, 1955, p. 351.
13. Lydersen, D. şi Gjems, O. În: Z. Analyt. Chem. **138**, 1953, p. 249.
14. Flaschka, H. În: Mikrochim. Acta, 1954. ,p. 657
15. Erdey, L. şi Polos, L., În: Z. Analyt. Chem., **174**, 1960, p. 333.
16. Wehber, H. În: Z. Analit. Chem. **149**, 1956, p. 161.
17. Rao, G. G., Rao, V. R. şi Sonnderamma, G. În: Z. Analyt. Chem. **152**, 1956, p. 346.
18. Singh, B., Sahota, S. S. şi Mankota M. S. În: Z. Analyt. Chem. **173**, 1960, p. 275.
19. Sinha, S. M. şi Dey, A. K. În: Chim. Analyt. **45**, 1963, p. 224.

* Lucrare comunicată la Conferinţa republicană de chimie analitică, secţia I—analize chimice, Constanţa, 25 septembrie 1969.

D. Zăvoianu, Angela Mori şi Eugenia Cavadia

CERCETĂRI ASUPRA HIDROLIZEI NITRILILOR

HIDROLIZA ALCALINĂ A UNOR BENZILIDEN-NAFTILACETONITRILI

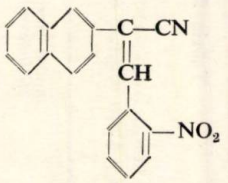
Într-o serie de note [1, 2, 3, 4, 5], studiindu-se relaţiile dintre structura şi reactivitatea nitrililor care conţin un sistem de duble legături conjugate, situate în poziţia alfa faţă de centrul de reacţie, s-a constatat o creştere a constantelor de viteză, comparativ cu nitrilii saturaţi corespunzători, concomitent avînd loc scăderea energiei de activare. Cu această ocazie s-au pus în evidenţă diferitele efecte inductive sau electromere care pot determina mersul reacţiei de hidroliză alcalină a nitrililor studiaţi după natura substituenţilor grefaţi pe nucleul aromatic.

În continuarea cercetărilor în acest domeniu, în prezenta lucrare se studiază comportarea la hidroliză alcalină a unei serii de nitrili aromatici α, β-nesaturaţi, de tipul benziliden-naftilacetonitrilului.

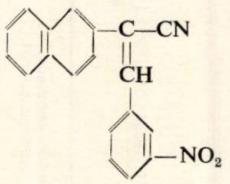
Sinteza nitrililor derivaţi, de la benziliden-naftilacetonitril a fost redată într-o lucrare precedentă [6].

Nitrilii studiaţi în reacţia de hidroliză alcalină sînt următorii:

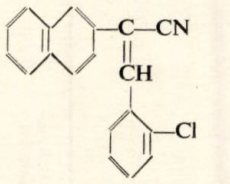
o-nitro-benziliden-naftilacetonitrilul



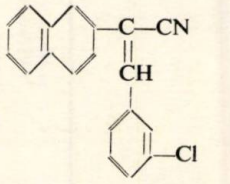
m-nitro-benziliden-naftilacetonitrilul



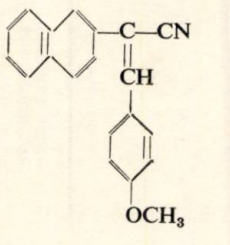
o-clor-benziliden-naftilacetonitrilul



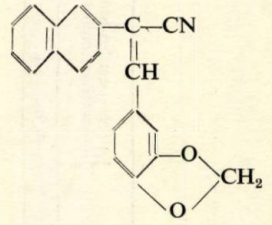
m-clor-benziliden-naftilacetonitrilul



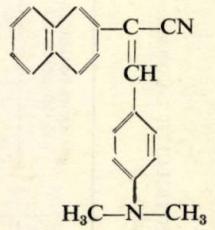
p-metoxi-benziliden-naftilacetonitrilul



3,4-dioximetilen-benziliden-naftilacetonitrilul



p-dimetilamino-benziliden-naftilacetonitrilul



Hidroliza lor alcalină s-a făcut după tehnica experimentală cunoscută [1], rezultatele fiind trecute în tabelele 1 şi 2, semnificaţia coloanelor fiind următoarea:

t este timpul, ore;
x — cantitatea de amoniac degajată la momentul t, moli/l;
k_2 — constanta de viteză a reacţiilor bimoleculare calculată după ecuaţia:

$$k_2 = \frac{1}{t(b-a)} \ln \frac{a(b-x)}{b(a-x)}$$

în care:

$a-x$ este concentraţia de nitril, moli/l;
$b-x$ — concentraţia de potasă izoamilică, moli/l.

Discutarea rezultatelor

Din examinarea datelor cinetice, se constată că reacţia de hidroliză alcalină a nitrililor din seria benziliden-naftilacetonitrilului urmează ecuaţia reacţiilor bimoleculare cu mase neechivalente, ceea ce confirmă că treapta determinată de viteză este, după R e m i c k [7], reacţia dintre ionul oxidril OH^- şi gruparea funcţională nitril:

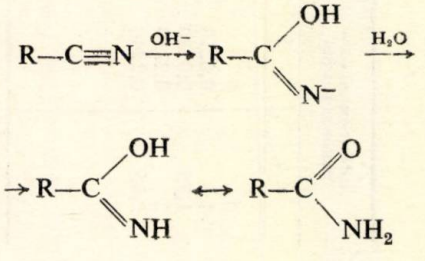


Tabela 1

HIDROLIZA SERIEI BENZILIDEN-NAFTILACETONITRILULUI LA 99,8°C

a = 0,2480 moli/1; b = 0,9980 moli/1

o-Nitro-benziliden-naftilacetonitrilul		*m*-Nitro-benziliden-naftilacetonitrilul		*o*-Clor-benziliden-naftilacetonitrilul		*m*-Clor-benziliden-naftilacetonitrilul		*p*-Metoxi-benziliden-naftilacetonitrilul		3,4-Dioximetilen-benziliden-naftilacetonitrilul		*p*-Dimetilamino-benziliden-naftilacetonitrilul	
t, h	x	t, h	x	t, h	x	t, h	x	t, h	x	t, h	x	t, h	x
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
1,5	0,0210	1,25	0,0250	0,25	0,0050	0,5	0,0170	0,25	0,0060	0,25	0,0050	0,5	0,0060
1,75	0,0220	1,5	0,0280	0,5	0,0110	0,75	0,0230	0,5	0,0110	0,5	0,0110	0,75	0,0080
2	0,2230	1,75	0,0310	0,75	0,0180	1	0,0301	0,75	0,0160	0,75	0,0160	1	0,0110
2,25	0,2240	2	0,0340	1	0,0230	1,25	0,0361	1	0,0220	1	0,0230	1,25	0,0150
				1,25	0,0300	1,5	0,0411	1,25	0,0280	1,25	0,0280	1,5	0,0180
				1,5	0,0351	1,75	0,0461	1,5	0,0350	1,5	0,0340		
				1,75	0,0421	2	0,0531	1,75	0,0430	1,75	0,0400		
				2	0,0481			2	0,0490	2	0,0440		
k_{mediu} = 0,052 ± 0,01 1/mol.h		k_{mediu} = 0,079 ± 0,01 1/mol.h		k_{mediu} = 0,097 ± 0,01 1/mol.h		k_{mediu} = 0,128 ± 0,01 1/mol.h		k_{mediu} = 0,099 ± 0,01 1/mol.h		k_{mediu} = 0,098 ± 0,01 1/mol.h		k_{mediu} = 0,047 ± 0,01 1/mol.h	

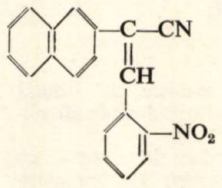
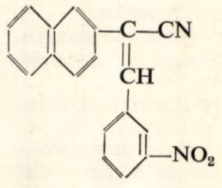
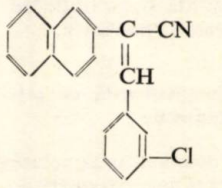
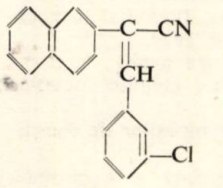
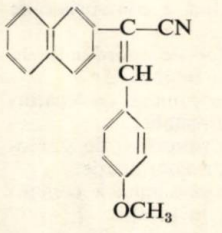
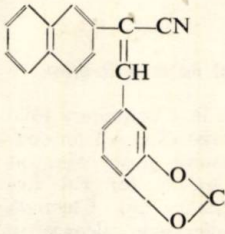
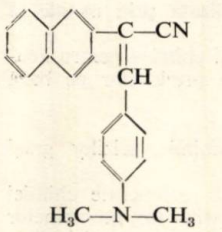
Tabela 2

HIDROLIZA SERIEI BENZILIDEN-NAFTILACETONITRILULUI LA 117°C

a = 0,2480 moli/1; b = 0,9980 moli/1

o-Nitro-benziliden-naftilacetonitrilul		*m*-Nitro-benziliden-naftilacetonitrilul		*o*-Clor-benziliden-naftilacetonitrilul		*m*-Clor-benziliden-naftilacetonitrilul		*p*-Metoxi-benziliden-naftilacetonitrilul		3,4-Dioximetilen-benziliden-naftilacetonitrilul		*p*-Dimetilamino-benziliden-naftilacetonitrilul	
t, h	x	t, h	x	t, h	x	t, h	x	t, h	x	t, h	x	t, h	x
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
1,25	0,0341	1	0,0341	0,25	0,0150	0,5	0,0351	0,16	0,0080	0,25	0,0163	0,25	0,0103
1,5	0,0361	1,25	0,0401	0,5	0,0240	0,75	0,0581	0,33	0,0110	0,5	0,0376	0,5	0,0266
1,75	0,0381	1,5	0,0461	0,75	0,0381	1	0,0732	0,58	0,0291	0,75	0,0509	0,75	0,0429
2	0,0401	1,75	0,0501	1	0,0481	1,25	0,0842	0,82	0,0401	1	0,0572	1	0,0562
		2	0,0561	1,25	0,0601			1,25	0,0501	1,25	0,0716	1,25	0,0665
				1,5	0,0701			1,5	0,0611	1,5	0,0768	1,5	0,0768
				1,75	0,0802			1,75	0,0692	1,75	0,0881	1,75	0,0821
				2	0,0862			2	0,0761			2	0,0874
												2,25	0,0917
k_{mediu} = 0,103 ± 0,01 1/mol.h		k_{mediu} = 0,139 ± 0,01 1/mol.h		k_{mediu} = 0,231 ± 0,01 1/mol.h		k_{mediu} = 0,347 ± 0,01 1/mol.h		k_{mediu} = 0,212 ± 0,01 1/mol.h		k_{mediu} = 0,285 ± 0,01 1/mol.h		k_{mediu} = 0,239 ± 0,01 1/mol.h	

Tabela 3

Nitrilul	$k_{99,8\,°C}$ 1/mol.h	$k_{117\,°C}$ 1/mol.h	E kcal/mol	$\Delta H^{\neq}$ kcal/mol	$\Delta S^{\neq}$ u.e
	0,052	0,103	11,5	10,7	—52
	0,079	0,139	9,5	8,7	—56
	0,097	0,231	14,7	13,9	—44
	0,128	0,347	16,8	16	—36
	0,099	0,212	12,9	12,1	—47
	0,098	0,285	18	17,2	—33
	0,047	0,239	17,5	16,7	—10

Cu ajutorul constantelor de viteză determinate în cursul reacției de hidroliză alcalină, s-au calculat energiile de activare, entropiile de activare și entalpiile de activare, care au fost inserate în tabela 3.

Examinînd rezultatele din tabela 3, se observă că *m*-nitro-benziliden-naftilacetonitrilul prezintă constante de viteză mai mari decît izomerul său *o*-nitro-benziliden-naftilacetonitrilul, energia de activare avînd valori mai scăzute. Același lucru se constată și în cazul izomerilor substituiți cu clor, și anume, *m*-clor-benziliden-naftilacetonitrilul hidrolizează mai repede decît *o*-clor-benziliden-naftilacetonitrilul.

În ceea ce privește substituenții cu oxigen, se constată că prezintă același ordin de mărime pentru constantele de viteză (*p*-metoxibenziliden-naftilacetonitrilul și 3,4-dioximetilen-benziliden-naftilacetonitrilul).

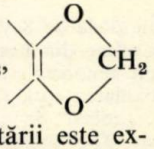
Parametrii de activare

Urmărind variația valorilor entalpiilor de activare față de variația valorilor entropiilor de activare, se constată că pentru valori mari ale entalpiei de activare corespund valori ridicate ale entropiei de activare și invers.

Asupra valorilor parametrilor de activare pot acționa în această serie de nitrili îndeosebi efectele inductive și electromere care diminuează sau favorizează inhibiția polară a solvatării centrului de reacție în starea de tranziție a reacției de hidroliză alcalină.

Astfel, în cazul nitrililor cu substituenți nitro, efectul inductiv exercitat de către grupa $—NO_2$ provoacă scăderea inhibiției polare a solvatării centrului de reacție, determinînd valori scăzute pentru entalpia de activare și entropia de activare.

În cazul izomerilor cu substituentul clor, concurența dintre efectul —I și +E se manifestă și asupra inhibiției polare a solvatării, care este mai favorizată, entalpiile de activare și entropiile de activare prezentînd o ușoară creștere față de valorile corespunzătoare nitrililor precedenți cu substituent nitro.

Pentru nitrilii cu substituenții $—OCH_3$,  și $—N(CH_3)_2$, inhibiția polară a solvatării este extrem de pronunțată, probabil, datorită efectului inductiv al acestor substituenți, ceea ce duce la obținerea unor valori ridicate atît pentru entalpia de activare, cît și pentru entropia de activare.

În concluzie, în prezenta lucrare s-au examinat diversele posibilități de manifestare a unor efecte inductive sau electromere pe care le exercită substituenții grefați pe nucleul aromatic al seriei benziliden-naftilacetonitrilului în cursul reacției de hidroliză alcalină.

Bibliografie

1. Angelescu, E., Vasiliu, G., Zăvoianu, D. și Nan, F. În: Studii și cercetări de chimie, Acad. R.P.R., nr. 3, 1961, p. 459.
2. Angelescu, E., Vasiliu, G. și Zăvoianu, D. În: Revue de chimie, Acad. R.P.R., nr. 2, 1962, p. 655.
3. Zăvoianu, D. și Mori, A. În: Rev. Chim., **18**, 1967, p. 395.
4. Zăvoianu, D. și Mori, A. În: Rev. Chim., **19**, 1968, p. 193.
5. Zăvoianu, D. În: Analele Univ. Buc. Seria Științele Naturii, **XVI**, nr. 2, 1967, p. 21.
6. Zăvoianu, D. și Mori, A. În: Analele Univ. Buc. Seria Științele Naturii, **XVII**, nr. 1, 1969, sub tipar.
7. Remick, A. E. În: Electronic interpretation in Organic Chemistry ed. II-a, New York, John Wiley, 1949, p. 424.

◇ ◇ ◇

*** CRONICĂ ***

Europlastiques 70 Eurocaoutchouc

Între 2 şi 10 iunie 1970 va fi deschisă la Paris (Franţa) o expoziţie de materiale plastice şi cauciuc, care va reflecta dezvoltarea susţinută timp de 25 de ani, fără încetare, a materialelor plastice, plasîndu-le loc de frunte în economia mondială.

Pe o suprafaţă de 72 000 m² vor fi prezentate 736 exponate provenite din circa 20 de ţări — respectiv materii prime, maşini şi echipamente, produse finite, cauciuc — prioritatea revenind desigur, ţării gazde (circa 52% din exponate), după care urmează R. F. a Germaniei (circa 171%), Italia (circa 13%), Anglia (circa 4%), S.U.A. (circa 4%), Olanda (circa 3%), Elveţia (circa 2%), Belgia (circa 2%), R. D. Germană (circa 1%), Danemarca (circa 1%), Suedia, Japonia, Spania, Austria, Maroc, Luxemburg, Monaco.

Este interesant de remarcat că aproape 60% din totalul standurilor a fost rezervat pentru materii şi echipamente specializate pentru fabricarea produselor din materiale plastice şi cauciuc.

★

Concomitent cu această expoziţie, între 1 şi 5 iulie 1970 vor avea loc, tot la Paris, a 3-a Conferinţă europeană de materiale plastice şi o Conferinţă internaţională de cauciuc, organizate de L'Association Française des Ingénieurs du Caoutchouc, sub auspiciile International Rubber Conference Committee.

Ca teme prevăzute în program se menţionează:

— Utilizarea calculatoarelor pentru documentarea, cercetarea şi tehnologia în domeniul elastomerilor.

— Adeziunea elastomerilor între ei sau pe alte substanţe (aspecte ştiinţifice).

Simpozion internaţional: Oxidarea catalitică — principii şi procese

În zilele de 8 şi 9 iulie 1970, la Imperial College din Londra (Anglia) va avea loc un simpozion internaţional cu privire la oxidarea catalitică — principii şi procese, organizat de „The Chemical Society" şi „The Society of Chemical Industry". Această manifestare face parte din mitingul anual al Societăţii de industrie chimică (6—10 iulie 1970).

Scopul simpozionului este să facă o legătură între interesele academice şi cele ale industriei, respectiv între principiile teoretice fundamentale şi aplicaţiile în practică ale reacţiilor de oxidare catalitică heterogenă.

Programul cuprinde lucrări de contribuţie cu privire la:

— Aplicarea unor noi tehnici în studiul catalizatorilor de oxidare şi al proceselor aplicate în practică; folosirea unor modele de procese.

— Chemosorbţia şi reactivitatea oxigenului pe suprafeţe de catalizatori.

— Mecanismul oxidării catalitice sau al reacţiilor de dehidrogenare, în model şi sisteme uzuale.

— Dezvoltarea catalizatorilor de oxidare şi dehidrogenare şi procesele în care sînt folosiţi.

— Adeziunea elastomerilor între ei sau pe alte substanţe (aspecte tehnice).

— Aplicaţii practice ale reologiei elastomerilor.

— Aportul plastomerilor la proprietăţile elastomerilor (asociaţii, noi răşini, polimeri secventaţi şi grefaţi etc.).

— Aportul elastomerilor la proprietăţile plastomerilor.

Simpozion internaţional despre ingineria reacţiilor chimice

În zilele de 8—10 iunie 1970 va avea loc la Washington (S.U.A.) un simpozion internaţional cu privire la ingineria reacţiilor chimice. Programul acestei manifestări cuprinde ca teme de conferinţe:

— Stabilitatea, controlul şi operaţii de regim.

— Optimizarea performanţelor reactoarelor.

— Reactoare pentru două faze şi suspensii.

— Cineticile proceselor industriale şi estimarea parametrilor.

— Reactoare cu pat fluidizat.

— Fenomene fizice şi cataliza la reacţiile de suprafaţă gaz—solid.

— Cinetici de polimerizare şi proiectarea de reactoare.

— Reactoare cu pat fix.

— Reacţii biochimice.

— Reactivarea catalizatorilor.

Conferinţa internaţională cu privire la mecanismele reacţiilor în soluţie

Între 20 şi 24 iulie 1970 va avea loc la Canterbury (Anglia) o conferinţă internaţională despre mecanismele reacţiilor în soluţie. Lucrările se vor desfăşura pe secţii:

— Reacţii anorganice.

— Reacţii organice.

— Reacţii de importanţă biologică.

— Aspecte fizice ale mecanismelor de reacţie.

Şi-au anunţat participarea persoane de vază în cercetarea mecanismelor de reacţie: E. M. Arnett (Pittsburgh); M. Eigen (Göttingen); J. Halpern (Chicago); D. C. Phillips (Oxford); G. Porter (Londra); H. Traube (Stanford); F. H. Westheimer (Harward).

Al XXIII-lea Congres internaţional de chimie pură şi aplicată

Între 25 şi 31 iulie 1970 va avea loc la Boston, Mars, (S.U.A.), cel de-al XXIII-lea Congres internaţional de chimie pură şi aplicată organizat de The National Academy of Sciences National Research Council sub patronajul IUPAC-ului.

Congresul va cuprinde două secţii: 1) chimie organică şi 2) macromolecule. Programul prevede lucrări cu privire la temele:

Chimie organică

— Aplicaţii ale chimiei şi mecanicii cuantice.

— Spectroscopia la determinări de structură.

— Metode generale de sinteză.

— Noi sinteze de produse naturale.

— Transpoziţii intramoleculare şi izomeria de valenţă.

— Cicluri mici.

— Chimia compuşilor organici ai metalelor de tranziţie.

— Radicali liberi şi mecanismul homolitic.

— Fotochimie.

— Chimia medicală.

Macromolecule

— Biopolimeri şi modele de sinteză pentru biopolimeri incluzînd analogii oligomerice.

— Chimia polimerilor de sinteză, cu accentuarea mecanismelor de polimerizare şi a unor noi metode de sinteză.

— Noi aplicaţii ale polimerilor.

— Progrese în tehnologia polimerilor.

— Structura, conformaţia şi stereochimia lanţurilor polimere.

— Proprietăţile dinamice şi termodinamice ale polimerilor şi soluţiilor lor.

— Reacţii chimice ale macromoleculelor, inclusiv mecanismele acţiunii enzimelor.

Simultan va fi organizată o expoziţie de echipament, instrumente şi publicaţii.

A 13-a Conferinţă internaţională cu privire la chimia de coordinaţie

Academia de ştiinţe poloneză organizează cea de a 13-a conferinţă internaţională de chimie de coordinaţie, care va avea loc la Cracovia şi Zakopane (Polonia) în zilele de 14—22 septembrie 1970.

Programul cuprinde ca teme:

— Teoria legăturilor chimice în compuşii de coordinaţie.

— Spectroscopia compuşilor de coordinaţie.

— Structura moleculară şi electronică a lantanidelor şi actinidelor.

— Structura cristalină a compuşilor de coordinaţie.

— Rolul compuşilor de coordinaţie în procesele catalitice şi biologice.

— Compuşii de coordinaţie cu legături π şi compuşii organometalici.

— Noi aspecte de sinteză şi de stereochimia compuşilor de coordinaţie.

— Structura şi termodinamica compuşilor de coordinaţie, în soluţie.

— Mecanisme de reacţie chimice în compuşii complecşi.

Congres internaţional de materii grase

De la 27 septembrie la 1 octombrie 1970 va avea loc la Chicago (S.U.A.) un congres mondial de materii grase organizat de „International Society for Fat Research" şi „American Oil Chemists Society". Dintre conferinţele plenare se menţionează:

— Oxidarea, catalizată prin metale, a lipidelor.

— Metode fizice şi chimice pentru analizarea uleiului şi a produselor pe bază de ulei.

— Detergenţi.

— Chimie şi biochimia acizilor graşi nesaturaţi.

Unele şedinţe vor fi consacrate chimiei acizilor graşi şi derivaţilor lor, problemelor industriale ale grăsimilor şi uleiurilor, biochimiei lipidelor etc.

▲ ▲ ▲

R. Russu şi G Gheorghe

CONSIDERAŢII ASUPRA REACTIVITĂŢII SOLURILOR DE ACID SILICIC

I. PREPARAREA SITEI MOLECULARE DE TIP X

În procesul de cracare catalitică, continuă să se consume cea mai mare cantitate de catalizatori din industria de prelucrare a ţiţeiului, de aceea îmbunătăţirea performanţelor acestora constituie o preocupare permanentă a cercetătorilor şi fabricanţilor de catalizatori.

Realizarea unui nou tip de catalizatori cristalini, de tip silicaţi de aluminiu, denumiţi site moleculare, a prezentat mult interes şi a determinat multe studii asupra preparării lor.

Prepararea catalizatorilor de tip sită moleculară se face, în general, în două etape: *a)* prepararea sitei moleculare în formă de sodiu; *b)* transformarea acesteia în catalizator prin înlocuirea ionilor de sodiu cu ioni de hidrogen şi ai altor metale.

O metodă de preparare a sitei moleculare de tip X se bazează pe amestecarea unor soluţii [1], soluri sau geluri [2] ce conţin substanţele necesare cristalizării acestei structuri. Ca sursă de SiO_2 se pot utiliza: praf de silicagel de o anumită granulaţie (amestecat în prealabil cu hidroxid de sodiu), gel de silice proaspăt [5], soluţie de acid silicic [6—8] sau soluţie de silicat de sodiu [3, 9]. Ionul de aluminiu şi sodiu se introduce în sinteză, sub formă de aluminat de sodiu [4]. Amestecarea componentului ce conţine ioni de siliciu cu soluţia ce conţine ioni de aluminiu şi sodiu duce la formarea masei din care se poate forma prin cristalizare structura de sită moleculară.

În cele ce urmează se vor prezenta succint informaţiile de literatură.

Astfel, într-un patent american [5], sînt examinate posibilităţile de obţinere a structurii de tip X din diferite surse de SiO_2, între care şi soluri de acid silicic cu modul mai mare decît 3. Examinarea celor 23 de exemple de aplicare a invenţiei pune în evidenţă, prin datele experimentale, avantajul utilizării solurilor cu modul ridicat (peste 25). Astfel se arată că dintr-un sol cu un modul în jur de 3, rezultatele sînt nereproductibile, sita X obţinută fiind impurificată cu alte specii cristaline, în timp ce utilizarea unui sol cu modul ridicat duce la sită moleculară de tip X, pură şi cu randament foarte bun.

Aproximativ la aceleaşi concluzii duc şi rezultatele prezentate în lucrările [6, 7].

În comparaţie cu cele menţionate, apar foarte interesante rezultatele bune obţinute de alt patent [8], conform căruia succesul sintezei este condiţionat de introducerea în amestecul de reacţie cel puţin a unui component cu SiO_2 « reactiv». Între diferitele surse de SiO_2 este considerat ca reactiv doar solul cu modul 1. În acest caz ar apărea ca recomandabilă efectuarea sintezelor numai cu soluri cu acest modul, dar se menţionează că o astfel de sinteză duce la rezultate foarte slabe. Rezultatele se îmbunătăţesc simţitor dacă alături de componentul « reactiv» se introduce unul « nereactiv», ca, de exemplu, un sol cu modul 40. Cele mai bune rezultate se obţin atunci cînd componentul reactiv conţine numai 1—10% din totalul de SiO_2 participant la reacţie. Drept componenţi « nereactivi» se pot utiliza soluri de acid silicic cu un modul mai mare de 3.

În acest caz, denumirea componenţilor ca „reactivi" şi „nereactivi" este destul de arbitrară, şi concluziile autorilor în nici un caz nu rezultă logic din explicaţiile date. Probabil că mecanismul de formare a structurii de tip X este condiţionat şi de alţi factori necomentaţi.

Din datele din literatura de specialitate [9] rezultă că numai solul acidului monosilicic reacţionează cu acidul molibdenic, formînd un precipitat de culoare galbenă, compus din β-silico-molibdat. Astfel, această reacţie se recomandă a fi utilizată la dozarea acidului silicic monomer dintr-un sol de silicat de sodiu sau acid silicic polimerizat parţial [10, 11]. Pentru extinderea posibilităţilor de dozare a acidului silicic monomer din soluri concentrate de silicat de sodiu, s-a stabilit succesiunea depolimerizărilor treptate ale acizilor polisilicici, în urma deplasării echilibrului de solubilitate, datorită consumării monomerului în reacţia cu acidul molibdenic. În acest caz, conţinutul de monomer de acid silicic a fost apreciat după 2 min de la începerea reacţiei cu molibdatul sau prin extrapolarea curbei de variaţie a densităţii optice pentru un timp egal cu 0, considerînd solul iniţial ca avînd o densitate optică egală cu 100.

Cinetica fenomenului nu a fost studiată în amănunţime, totuşi din observaţiile făcute s-a stabilit că acidul disilicic se depolimerizează complet în circa 10 min (în contact cu acidul molibdenic care „consumă" monomerul). În figura 1 se dau curbele vitezei de reacţie, determinate experimental, pentru soluri de acid silicic în care modulul a variat între 0,5 şi 3,3. Solul de acizi polisilicici cu modulul 3,3, utilizat pe larg, este comercializat sub denumirea de sticlă solubilă. Din figura 1 rezultă că, faţă de viteza de reacţie calculată, curba experimentală se abate în porţiunea iniţială, viteza înregistrată fiind mai mare decît cea calculată, iar în porţiunea finală, cînd viteza experimentală scade, tinde spre o valoare constantă (evidentă în figura 1). Aceste trei etape, pot fi identificate cu depolimerizările succesive, astfel porţiunea iniţială cu trecerea acidului disilicic în monosilicic

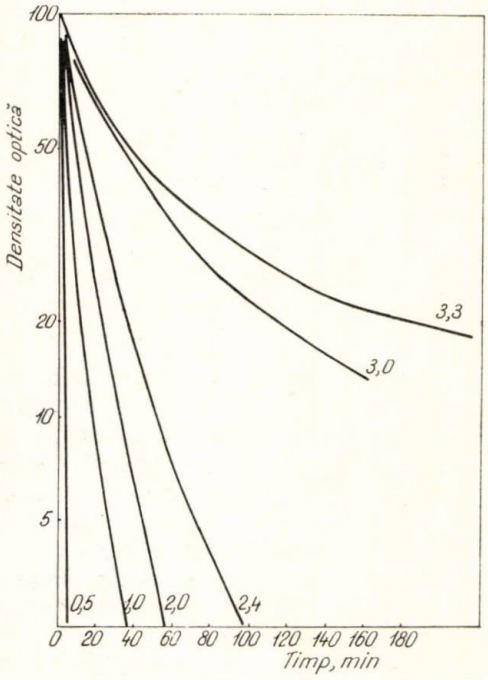


Fig. 1. Efectul modulului asupra vitezei de reacţie a acizilor silicici din solurile de silicat de sodiu.

(circa 10 min) şi porţiunea finală cu ansamblul depolimerizărilor acizilor polisilicici spre acid disilicic.

Modificările de structură ale solurilor de acid silicic au fost studiate şi prin alte metode. Astfel, la soluri cu un modul mai mare de 10 s-a studiat variaţia viscozităţii în timp ca fiind strîns legată de gradul de polimerizare şi gelifiere [7].

Din aceste date rezultă că solurile au o comportare complexă, în funcţie de *p*H, implicit de modul. Astfel, pentru solul cu circa 100 g/l SiO_2 stabilitatea variază foarte mult în jurul valorii *p*H-ului egală cu 7 (*p*H-ul unui sol este condiţionat tocmai de conţinutul de Na_2O, respectiv de modul), în timp ce pentru solul cu 250 g/l, stabilitatea variază mult în jurul valorii de 8. Comparînd aceste date cu cele arătate privind reactivitatea şi cu date referitoare la stabilitatea unor soluri cu modul între 1 şi 3, rezultă că, o dată cu creşterea concentraţiei, modulul la care solul este stabil scade (creşterea *p*H-ului de la 7 la 8), deci solul este mai stabil atunci cînd este şi reactiv (faţă de acidul molibdenic).

Din prezentarea materialului de literatură referitor la reactivitatea solurilor de acid silicic se pot desprinde unele concluzii.

Din figura 1 reiese că viteza de depolimerizare este strîns legată de modulul solului. Cu cît acesta are valori mai mari [2,3] viteza de reacţie scade, tinzînd spre o valoare de echilibru (pentru solul cu modul 3,3). Dimpotrivă, solurile în care modulul are valoarea 1 sau sub 1, deci în care există de fapt silicat de sodiu de compoziţie Na_2SiO_3, cu exces de Na_2O, şi care este o stare de tranziţie de la sol la soluţie, viteza de reacţie este foarte mare, timpul de încheiere practic a reacţiei fiind de ordinul a 5—10 min, ceea ce arată că marea majoritate de SiO_2 se găseşte sub formă de Na_2SiO_3 sau H_2SiO_3, deci monomerul unei sări a acidului silicic sau acest acid ca atare. De aici concluzia că un sol puternic alcalin trebuie să fie mai reactiv decît unul acid. Acelaşi lucru se desprinde şi din datele referitoare la viscozitate, şi anume că solurile cu *p*H alcalin, care au, deci, un modul apropiat de 1, sînt mai stabile în timp, fiind mai aproape de starea de soluţie.

Din datele referitoare la viscozitate rezultă însă că şi unele soluri cu *p*H acid sînt relativ stabile în timp, dar probabil mecanismul prin care acest sol este stabilizat este diferit. De asemenea, reactivitatea acestor soluri (fig. 1) nu se poate explica prin existenţa monomerului acidului monosilicic.

Partea experimentală

Ca metodă de încercare a reactivităţii diferitelor soluri de acid silicic, s-a utilizat reacţia de sinteză a sitei moleculare de tip X. Pentru efectuarea acesteia, cantităţile prestabilite de acid silicic, aluminat şi hidroxid de sodiu s-au amestecat mecanic, după care masa cu aspect omogen s-a cristalizat pe baie de apă la 100°C [12]. La intervale de timp prestabilite s-au luat probe la care s-a analizat conţinutul de sită moleculară cristalină formată.

Pentru studiu s-au folosit ca materii prime silicat de sodiu solubil, cu modul 3, produs de Uzinele sodice—Ocna Mureş, sol de acid silicic produs de aceeaşi uzină, cu un conţinut de 3—3,5% gr. SiO_2, şi soluri concentrate de acid silicic, obţinute în laborator prin tehnologii cunoscute [10]. Prin amestecarea, în diferite proporţii, a acestor produse şi adaos de NaOH, cînd a fost necesar, s-a preparat întreaga gamă de soluri necesare experimentărilor. Ca sursă de Al_2O_3 a fost utilizată o soluţie de aluminat de sodiu cu 24% gr. Al_2O_3, din care s-au preparat prin diluare soluţiile necesare.

Urmărirea cristalizării s-a făcut microscopic şi prin determinarea capacităţii de adsorbţie a benzenului de către probele activate în vid la 300°C [13]. După terminarea cristalizării, probele s-au separat de soluţie prin filtrare, s-au spălat cu apă deionizată, s-au uscat şi analizat. În figurile 2 şi 3 sînt prezentate rezultatele experimentale.

Astfel, în figura 2 sînt redate curbele de variaţie a capacităţii de adsorbţie a probelor, în timpul cristalizării. Aceste curbe, caracteristice prin aspectul lor

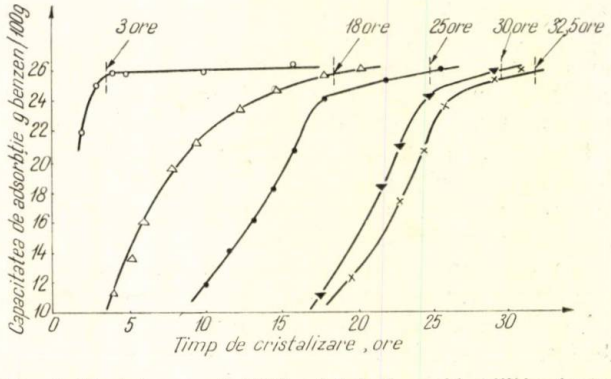


Fig. 2. Variaţia reactivităţii solului de acid silicic (apreciată din timpul de cristalizare) în funcţie de modul:
O—modul 1; Δ—modul 2; ●—modul 3; ▼—modul 10; ×—modul 20.

în formă de S, apar în figură deformate, întrucît pe abscisă nu s-a figurat porţiunea iniţială, adică domeniul de variaţie a capacităţii de adsorbţie cuprins între 0 şi 10 g/100 g.

În figură apare numai porţiunea superioară a curbelor, adică perioada de sfîrşit a cristalizării, cînd capacitatea de adsorbţie tinde spre o valoare constantă, maximă. Atingerea acestei valori a fost considerată ca măsură a reactivităţii solului. Din figură se observă că timpul de încheiere a cristalizării depinde foarte mult de modulul solului, de asemenea, şi felul cum evoluează cristalizarea (fig. 2) este influenţat de aceeaşi valoare.

În figura 3 sînt prezentate unele rezultate experimentale care pun în evidenţă influenţa concentraţiei iniţiale a solului asupra timpului în care cristalizează sita moleculară.

Interpretarea rezultatelor

Urmărind reactivitatea solurilor de acid silicic prin reacţia de formare a unor site moleculare, se constată că modulul solului nu are o influenţă liniară asupra vitezei de cristalizare. Reactivitatea variază invers cu creşterea modulului, foarte mult în intervalul valorilor acestuia cuprins între 1 şi 3, şi apoi din ce în ce mai puţin, astfel că la valori mai mari decît 35, practic nu se mai constată o condiţionare. Această comportare, în concordanţă cu indicaţiile de literatură privind reactivitatea solurilor faţă de acidul molibdenic, se explică prin aceea că un sol cu modul 1 este foarte aproape de starea de cristaloid dizolvat, adică în soluţie se vor găsi ioni de SiO_3^{2-} şi ioni de Na^+. O foarte mică cantitate din ionii de SiO_3^{2-} se vor asocia formînd coloid, aceasta din cauza prezenţei ionilor de sodiu care au tendinţa de a reacţiona chimic cu grupările coloide pentru a le transforma în cristaloide. La solurile cu modul superior, excesul grupărilor SiO_3^{2-} faţă de ionii Na^+ va permite existenţa unor agregate coloide, accesibile unei reacţii chimice numai pe măsura trecerii lor în soluţie cristaloidă. În acest sens de o mare importanţă se dovedeşte a fi şi concentraţia amestecului de reacţie şi, mai ales, a soluţiei sau a solului de acid silicic (fig. 3). Astfel, în soluţii diluate, chiar dacă modulul nu are valoarea 1, ci o valoare apropiată, totuşi nu vor exista prea multe agregate coloide, grupările SiO_3^{2-} se vor putea manifesta ca ioni ai acidului silicic, mono-sau chiar di-, disociat $H_2SiO_3 \rightleftarrows SiO_3H^- + H^+ \rightleftarrows SiO_2^{2-} + 2H^+$. În soluţii concentrate, ionii SiO_3^{2-} se vor asocia sub formă de coloizi, solubilitatea acidului silicic cristaloid fiind destul de mică. Astfel se explică şi creşterea, reactivităţii solurilor o dată cu diluarea lor.

Pentru a putea înţelege mai bine importanţa pe care o au grupările SiO_3^{2-} sau SiO_3H^- pentru sinteza sitei moleculare de tip X, trebuie date cîteva relaţii asupra structurii acesteia.

Formula celulei elementare, exprimată în oxizi, este [14]:

$$[(SiO_2)_{106} \cdot (Al_2O_3)_{43} \cdot (Na_2O)_{43}] \cdot 264\ H_2O.$$

Aceasta înseamnă că pentru 106 ioni de siliciu, structura conţine 86 ioni de aluminiu. Făcînd raportul $\frac{Si}{Al} = \frac{106}{86} = 1{,}23$ reiese, deci, că fiecărui ion de aluminiu din structură îi corespund ~1,2 ioni de siliciu. Exprimînd această valoare în termeni de sinteză, înseamnă că siliciul trebuie să se găsească sub formă de monomer al acidului silicic (sau al unei sări a acestuia). Întrucît ionii constituie entităţi indivizibile, raportul 1,2 trebuie transformat în numere întregi, aceasta însemnînd că o anumită cantitate, respectiv ~20% din totalul de ioni din siliciu (0,2 pentru fiecare ion de aluminiu) poate exista sub formă asociată de dimer al acidului silicic. Desfăşurarea sintezei în acest caz, cînd în amestec există ioni de aluminiu şi ioni de siliciu (~80% monomer şi ~20% dimer) s-ar desfăşura astfel:

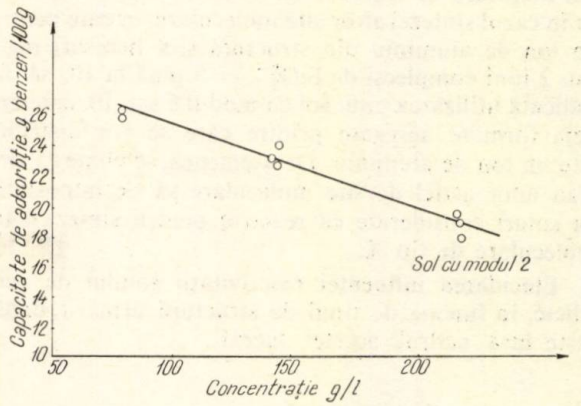


Fig. 3. Variaţia reactivităţii solului de acid silicic, în funcţie de concentraţie (apreciat de capacitatea de adsorbţie a probelor cristalizate 15 ore).

În prima etapă, ionii de aluminiu trivalent, difuzînd printre ionii de siliciu, vor deveni, în prezenţa ionilor de sodiu, tetracoordinativi, cu o structură asemănătoare siliciului, diferenţele între razele celor doi ioni fiind foarte mici (0,02 Å). Tetraedrele avînd în centru cîte un ion de siliciu sau aluminiu, în condiţiile desfăşurării sintezei, se leagă reciproc alternativ (conform unei probabilităţi statistice), formînd în primă instanţă inele de cîte 6 şi 4 ioni complecşi. Prin „asamblarea" acestor inele se formează cubo-octaedrii (poliedre de tip Arhimede), care constituie unitatea de bază a structurii sitei moleculare de tip X. Diversele metode fizice de investigaţie [5] au permis determinarea cantităţii de ioni de aluminiu într-un astfel de poliedru din dimensiunea celulei elementare a sitei moleculare, cantitate care se încadrează în raportul menţionat (1,23) şi care arată că sita moleculară are o structură omogenă din punctul de vedere al distribuţiei ionilor de siliciu şi aluminiu.

Studiul prezentat, pe lîngă faptul că scoate în evidenţă reactivitatea mai ridicată a solurilor cu modul mic, permite să se schiţeze şi mecanismul de formare a sitei moleculare de tip X, justificînd prin aceasta de ce un sol cu modul mic este mai reactiv (permite o mai bună distribuire a ionilor de aluminiu printre cei de siliciu chiar de la începutul sintezei, asigurînd premisa „legării" lor ulterioare în cristale).

Aspectul reactivităţii solului de acid silicic se dovedeşte complex. În cazul sintezei sitei moleculare de tip X, care a făcut obiectul prezentei lucrări, concluziile sînt în concordanţă cu unele dintre informaţiile

din literatura de specialitate. Se întrevede posibilitatea ca în cazul sintezei altor site moleculare, în care pentru un ion de aluminiu din structură sînt necesari nu 1 sau 2 ioni complecşi de SiO_3^{2-}, ci 5 pînă la 10, să fie indicată utilizarea unui sol cu modul 5 sau 10, care are deja formate agregate printre care se vor distribui cîte un ion de aluminiu. De asemenea, se poate ca sinteza unor astfel de site moleculare să fie imposibilă cu soluri considerate ca reactive pentru sinteza sitei moleculare de tip X.

Elucidarea influenţei reactivităţii solului de acid silicic, în funcţie de tipul de structură urmărit, depăşeşte însă cadrul acestei lucrări.

Bibliografie

1. Russu, R. Brevet R.S.R. 50966, 1965.
2. Piguzova, L. I., şi Minacev, H. M. Brevet U.R.S.S. 164249, 1963.
3. Howell, P. A. şi Acara, N. A. Brevet francez 1281545, 1962.
4. Taggart, R. şi Ribaud, G. L. Brevet S.U.A. 3119659, 1964.
5. Union Carb. Corp patent U.S. 3130007, 1964.
6. Breck, D. W. Patent R.F.G. 1098929, 1961.
7. Piguzova, L. I. Ţeoliti, ih sintez, svoistra i primenenie, Moscova, 1965.
8. Spence & Sons Limited – patent francez 1475167, 1966.
9. O'Connor, T. L. În: J. Phys. Chem., **65**, nr. 1, 1961, p. 1.
10. Iler, R. K., Chimia coloidală a siliciului şi a silicaţilor. Moscova, 1959.
11. Egorova, E. H., Metode de separare a acidului silicic şi determinarea lui analitică. Moscova, 1959.
12. Russu, R., Petruc, F. În: Rev. Chim., **17**, nr. 1, 1966, p. 32.
13. Gothard, F., Minea, I. şi Russu, R. În: Bull. st. şi tehnic al Inst. Polit. Timişoara, **10**, nr. 1, 1965 p. 59.
14. Breck, D. W. În: J. Chem. Educ. **41**, nr. 12, 1964, p. 678.

✧ ✧ ✧ SCURTE COMUNICĂRI ✧ ✧ ✧

O. Toma şi T. Crişan: **Metodă spectroscopică de absorbţie şi emisie atomică pentru determinarea fierului, zincului şi sodiului din alumină**

În compoziţia multor catalizatori industriali — catalizatori de cracare, dehidrogenare, deshidratare, izomerizare etc. — alumina intră fie ca element activ, fie ca suport. Performanţele acestor catalizatori-conversie, randament, selectivitate, viaţă şi rezistenţă mecanică sînt, în majoritatea cazurilor, sensibil influenţate, printre altele, de puritatea materiilor prime din care aceştia se fabrică.

Pentru determinarea urmelor de fier, zinc şi sodiu din alumină, s-a adoptat metoda spectroscopică de absorbţie şi emisie atomică.

Aparatură

Spectrofotometru de absorbţie atomică UNICAM SP-90, prevăzut cu lămpi catodice de tip Hollow, schimbător automat de probe SP-92 şi compresor de aer SP-93.

Condiţii instrumentale standard:

	Fier	Zinc	Sodiu
Lungime de undă	248,3 mμ	213,9 mμ	589,6 mμ
Fantă	0,15 mm	0,4 mm	0,05 mm
Arzător	aer-acetilenă tip fluture	aer-acetilenă tip fluture	emisie tip Meker
Curentul lămpii	15 mA	12 mA	—
Presiune aer	2,1 kg/cm²	2,1 kg/cm²	2,1 kg/cm²
Presiune acetilenă	0,7 kg/cm²	0,7 kg/cm²	0,7 kg/cm²
Debit aer	5 l/min	5 l/min	5 l/min
Debit acetilenă	1,0 l/min	1,5 l/min	0,8 l/min
Debitul soluţiei aspirate în flacără	4 ml/min	4 ml/min	4 ml/min

Reactivi

Acid clorhidric concentrat şi 1 N.
Soluţie-etalon de fier, 200 mg/l.
Soluţie-etalon de zinc, 25 mg/l.
Soluţie-etalon de sodiu, 120 mg/l.
Soluţie-etalon de clorură de stronţiu, 6% stronţiu (1, 2, 3).

Prepararea soluţiilor de etalonare

— Soluţii de etalonare pentru fier. În şase baloane cotate de 25 ml se pipetează: 1,25 ml HCl; 1,5 ml din soluţia-etalon de clorură de stronţiu şi 0,0; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5 ml din soluţia-etalon de fier. Se aduc baloanele la semn cu apă distilată. Prima soluţie nu conţine fier şi este folosită ca probă-martor. Restul soluţiilor conţin cîte 4,0; 8,0; 12,0; 16,0; 20,0 mg/l fier şi sînt folosite la trasarea curbei de etalonare a fierului.

— Soluţii pentru zinc. În şase baloane cotate de 25 ml se pipetează: 1,25 ml HCl; 1,5 ml din soluţia-etalon de clorură de stronţiu şi 0,0; 0,5; 1,5; 3,0; 4,5; 6,0 ml din soluţia-etalon de zinc. Prima soluţie este folosită ca probă-martor. Restul soluţiilor conţin cîte 0,5; 1,5; 3,0; 4,5; 6,0 mg/l zinc şi sînt folosite la trasarea curbei de etalonare a zincului.

— Soluţii pentru sodiu. În şase baloane cotate de 50 ml se pipetează: 1,25 ml HCl; 1,5 ml din soluţia-etalon de clorură de stronţiu şi 0,0; 5,0; 10,0; 15,0; 20,0; 25,0 ml din soluţia-etalon de sodiu. Se aduc baloanele la semn cu apă distilată. Prima soluţie este folosită ca probă-martor. Restul soluţiilor conţin cîte: 12,0; 24,0; 36,0; 48,0; 60,0 mg/l sodiu şi sînt folosite la trasarea curbei de etalonare a sodiului.

Modul de lucru

Pregătirea probei

Din proba de alumină se cîntăresc aproximativ 2 g într-un creuzet de cuarţ, se adaugă 10 ml apă distilată, 5 ml HCl şi creuzetul acoperit cu o sticlă de ceas se trece pe o baie de nisip a cărei temperatură să nu depăşească 200°C. După aproximativ 15 min se ia creuzetul de pe baie, se răceşte la temperatura camerei şi se adaugă 6 ml din soluţia-etalon de clorură de stronţiu. Soluţia astfel obţinută se filtrează printr-o hîrtie de filtru, bandă albastră, într-un balon cotat de 100 ml. Se spală hîrtia cantitativ cu aproximativ 50 ml HCl 1N şi se aduce balonul la semn cu apă distilată.

Analiza probei

Pentru determinarea fierului şi a zincului, aparatul este pus în funcţiune pentru regim de absorbţie, şi curba de etalonare se trasează reprezentînd în abscisă concentraţiile soluţiilor de etalonare, iar în ordonată-absorbţiile corespunzătoare lor şi ale soluţiei-probă nediluate (fig. 1).

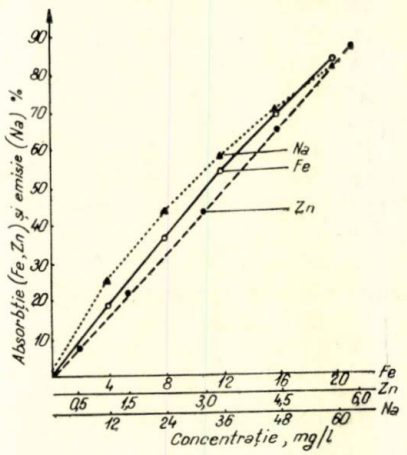


Fig. 1.

Tabela 1

Proba	Conținut impurități, %			Abaterile de la valoarea medie			Eroarea medie relativă, %		
	fier	zinc	sodiu	fier	zinc	sodiu	fier	zinc	sodiu
1	0,0130	0,0237	0,4211	+0,0004	+0,0001	+0,0010			
2	0,0137	0,0237	0,4210	—0,0033	+0,0001	+0,0011			
3	0,0131	0,0240	0,4236	+0,0003	—0,0002	—0,0015	1,5	0,3	1,5
4	0,0141	0,0240	0,4207	—0,0007	—0,0002	+0,0014			
5	0,0130	0,0237	0,4236	+0,0004	+0,0001	—0,0015			

Pentru determinarea sodiului, aparatul este trecut în regim de emisie, și pentru trasarea curbei de etalonare se reprezintă în abscisă concentrațiile soluțiilor de etalonare, iar în ordonată — emisia corespunzătoare lor și a soluției-probă diluată la jumătate (fig. 1).
S-au folosit următoarele extensii de scală: 2 pentru fier, 1 pentru zinc și 0 pentru sodiu.

Mod de calcul

Concentrația elementului de determinat se calculează cu formula:

$$C_x = \frac{C}{T} \cdot 100$$

în care:

C_x este concentrația în probă a elementului respectiv, %;

C — concentrația elementului respectiv, mg/l, corespunzătoare în curba de etalonare absorbției (emisiei) indicate de aparat pentru soluția-probă;

T — cantitatea de probă, mg/l, conținută în soluția probă spectrofotometrată.

Interferențe

La concentrații mici (urme), în care aceste elemente se găsesc în alumină, la determinarea lor prin spectroscopia de absorbție și emisie atomică, nu se produce între ele nici o interferență chimică sau optică. Ținîndu-se cont însă de faptul că extracția acestor elemente din alumină se face cu acid, o parte foarte mică din aluminiu trece în soluție. De aceea se poate produce o interferență chimică între aluminiu și aceste elemente, în sensul formării unor aluminați greu disociabili în flacără. În scopul înlăturării acestei interferențe, s-a adăugat clorură de stronțiu în exces atît la soluția probă, cît și la soluțiile de etalonare și proba-martor [1]. Se presupune că aluminiul formează cu stronțiul aluminatul de stronțiu greu disociabil, și în acest fel fierul, zincul și sodiul sînt eliberați de efectul depresiv al aluminiului.

Date experimentale

Rezultatele obținute (tabela 1) dovedesc o bună reproductibilitate.

Concluzii

1. S-a elaborat o metodă spectroscopică de absorbție și emisie atomică pentru determinarea urmelor de fier, zinc și sodiu din alumină.
2. Sensibilitatea metodei: 0,0006% pentru fier; 0,00008% pentru zinc și 0,0008% pentru sodiu.
3. Durata medie a analizei, 5 ore.

1. Antrim, H. În: Anal. Chem. 37, 1965, p. 1 762.
2. David, D. J. În: Analyst, 85, 1960, p. 495.
3. Roos, J. T. H. Spectrovision 21, 1969.

◇ ◇ ◇

COMBINATUL PETROCHIMIC—PITEȘTI execută analize prin spectroscopie în IR cu dispozitivul ATR (Attenuated Total Reflexion Perkin-Elmer) pentru materiale plastice, cauciuc, lacuri, vopsele, acoperiri, plastisoli, materiale caşerate etc. Tehnica de lucru prin ATR permite analiza unor eşantioane care altfel nu ar putea fi identificate prin metodele uzuale în IR.

BREVETE

BREVET nr. 51249

Înregistrat: 23.VII.1966 Cl. : 12 o. 17/01
Publicat: 12.IX.1968 C.I.B. : C07c
Titular: Ministerul Industriei Chimice C.Z.U.: 547.495.2
Autori: ing. Adrian Moldovan-Velniceriu
Traian Mihai

Titlul: **Procedeu pentru obţinerea N-metil-1-naftilcarbamatului**

Invenţia se referă la un procedeu de fabricare a N-metil-1-naftilcarbamatului folosit ca insecticid.

Se cunoaşte un procedeu de preparare a N-metil-1-naftilcarbamatului în două faze. Iniţial se obţin clorocarbonaţii naftolilor (din 1-naftol şi fosgen în raportul molar 1 : 1,2, în prezenţa dimetilanilinei ca acceptor, care, în faza ultimă, se condensează cu amina respectivă. Dezavantajul acestui procedeu constă în faptul că lucrează un exces de fosgen.

Procedeul, conform invenţiei, înlătură aceste dezavantaje prin aceea că reacţia la faza de fosgenare se face în mediu de hidrocarburi alifatice saturate sau hidrocarburi aromatice, de preferinţă toluen, cu un raport molar 1-naftol: fosgen de 1 : 1 — 1 : 1,031, cu introducerea simultană a fosgenului şi a N,N'-dimetilanilinei în amestec eventual şi cu 1-naftolul. Temperatura de reacţie este de 18—22°C şi desăvîrşirea reacţiei are loc timp de 4 ore la aceeaşi temperatură.

Reacţia la faza de condensare se face folosind direct soluţia de 1-naftilcloroformiat, cu metilamină, sub formă de gaz sau se alimentează simultan soluţia de 1-naftilcloroformiat cu soluţia apoasă de metilamină.

Prin aplicarea invenţiei se realizează următoarele avantaje:

— se elimină aproape complet excesul de fosgen;

— faza de condensare a cloroformiatului din soluţie se poate realiza atît cu metilamină sub formă de gaz, cît şi sub formă de soluţie apoasă.

BREVET nr. 51224

Înregistrat: 09.VI.1966 Cl. : 12 o, 11;
Publicat: 09.VIII.1968 12 o, 12;
Titular: Institutul de cercetări chimice (ICECHIM) C.I.B. : C 07 c
C.Z.U.: 661 731 7
Autori: ing. Ioan Ciolan
ing. Maria Suciu
ing. Liliana Măzăreanu

Titlul: **Procedeu continuu de fabricare a acetoacetaţilor de alchil**

Invenţia se referă la un procedeu continuu de fabricare a acetoacetaţilor de alchil prin condensarea acetaţilor de alchil în prezenţa alcoxizilor alcalini.

Reacţia de condensare a acetaţilor de alchil are loc în mod continuu, în prezenţa alcoxizilor alcalini corespunzători la un raport molar acetat de alchil/alcoxid alcalin cuprins între 2/1—10/1, într-un blaz sau o coloană de reacţie, în care se introduc simultan reactanţii şi în care alcoolul provenit din reacţie se elimină continuu cu ajutorul unei coloane de fracţionare.

În unul din exemplele prezentate se indică folosirea unui amestec de acetat de butil şi soluţie de butilat de sodiu 20,6% în alcoolul butilic, raportul molar acetat de butil/butilat de sodiu fiind de 8,3 : 1, amestec care este introdus continuu în blazul unei coloane de rectificare — reacţie cu un debit de 170 g/h.

Din blazul coloanei se scoate continuu o soluţie de enolat de sodiu în amestec cu butilat de sodiu şi acetat de butil, cu un debit de 53,6 g/h, concentraţia în enolat fiind de 33%. Pe la partea superioară a coloanei se scoate un distilat care conţine 46% alcool butilic. Randamentul de transformare este de 85% (calculat faţă de randamentul teoretic).

Procedeul, conform invenţiei, prezintă următoarele avantaje:

— micşorarea duratei de reacţie;
— mărirea randamentelor;
— productivitate crescută;
— micşorarea consumurilor specifice.

RECENZII

R. RIPAN şi I. CETEANU: **Chimia metalelor.** Ed. didactică şi pedagogică, Bucureşti, vol. I, 1967, 582 p; vol. II, 1969, 806 p., format 250 × 175 mm.

În domeniul chimiei anorganice, literatura de specialitate nu este prea bogată, mai ales în ceea ce priveşte lucrări de amploare mai mare. În acest sens, „Chimia metalelor" elaborată de acad. R. Ripan şi conf. S. Ceteanu, deşi destinată a fi manual universitar, datorită calităţilor pozitive de fond şi formă, cum şi a extinderii date tratării, poate servi cu folos ca tratat de documentare, natural, fără a avea pretenţia unei enciclopedii, ca, de exemplu „Nouveau traité de chimie minérale", de P. Pascal sau Gmelin's Handbuch der anorganischen Chemie.

Manualul „Chimia Metalelor" este conceput a fi tratat în trei volume, dintre care pînă în prezent au văzut lumina tiparului volumul I, care, după un capitol introductiv referitor la caracterizarea metalelor din grupele principale ale sistemului periodic, cuprinde descrierea metalelor din grupele I-a — VI-a (principale) ale sistemului periodic şi volumul II, care, după capitolul introductiv referitor la caracterizarea metalelor tranziţionale, cuprinde descrierea elementelor (metalelor) din subgrupele III b — VIII b şi I b — II b (secundare) ale sistemului periodic.

Fiecare capitol din aceste două volume prezente este tratat după schema: Caracterizarea grupei, iar pentru elemente: istoric, stare naturală, prelucrarea minereurilor metalului respectiv, obţinerea metalului, proprietăţi fizice şi chimice, întrebuinţări, combinaţii.

Introducerea la un capitol, adică indicarea generalităţilor necesare caracterizării grupei respective, este redactată după un plan sistematic conceput, punîndu-se şi accent pe date, concentrate în tabele, referitoare la caracteristicile elementelor (metalelor) din grupă, ca, de exemplu: culoarea, structura cristalină, numărul atomic, masa atomică, volumul atomic, densitate, duritate, temperatură de topire, temperatură de fierbere, căldură specifică, tensiune de ionizare, valenţă etc. În multe cazuri, date caracteristice sînt indicate şi pentru unii compuşi ai metalelor respective. Sugestive sînt schemele care ilustrează reactivitatea chimică a metalelor, cum şi cele care reflectă prelucrarea minereurilor. De notat şi prezentarea aplicabilităţii metalelor şi a unor compuşi ai lor.

Încă o latură a lucrării este deosebita atenţie care s-a dat nu numai sistematizării materialului şi tratării fondului, ci şi prezentării grafice care este cu totul îngrijită. Ne permitem însă sugestia ca la viitoarea ediţie să se introducă şi un index alfabetic la fiecare volum, pentru ajutorarea documentării.

Vasilica Mitran şi L. Pintea

VALORIFICAREA VANADIULUI DIN BAUXITE

Utilizări, surse de materie primă, metode de obţinere

Vanadiul este un element larg răspîndit în natură. După datele lui Vinogradov, abundenţa sa în scoarţa terestră este de 150 g/t.

Metalul a fost introdus în consumul mondial în anul 1920. În ultimii ani, producţia de vanadiu a prezentat o creştere rapidă, datorită consumului ridicat în siderurgie şi noilor destinaţii pe care le capătă acest element. S.U.A. sînt cel mai mare producător şi consumator de vanadiu. În anul 1966, în ţările capitaliste s-au produs 15 700 t V_2O_5, din care 9 000 t în S.U.A. Necesarul de vanadiu al S.U.A. în anul 1977 se apreciază la 14 000 t.

Utilizarea vanadiului ca metal este destul de restrînsă ea limitîndu-se la tehnica nucleară. În prezent, majoritatea producţiei de vanadiu se utilizează la înnobilarea oţelului. După carbon vanadiul exercită asupra proprietăţilor oţelului o influenţă pozitivă mai puternică decît orice alt element: măreşte rezistenţa la tracţiune şi limita de alungire şi îmbunătăţeşte rezistenţa la incandescenţă a oţelurilor.

Un alt domeniu de utilizare a vanadiului îl constituie industria chimică, unde, sub formă de diferiţi compuşi, îndeosebi pentoxid de vanadiu, este utilizat drept catalizator [1].

Datorită uşurinţei cu care ionul vanadiu trece dintr-o treaptă de valenţă în alta şi mai ales datorită solubilităţii ridicate a multora dintre compuşii săi, vanadiul formează foarte rar zăcăminte bogate, în majoritatea cazurilor apărînd în concentraţie mică în roci eruptive şi sedimentare.

Principalele surse pentru extragerea vanadiului sînt constituite din:

a) concentrate bogate obţinute din minereuri de vanadiu (Peru, S.U.A., Argentina) şi minereuri complexe (Colorado, Mexic, Rhodesia, Africa de Sud);

b) minereuri şi roci în care vanadiul apare în concentraţie mică (0,05—0,5% V) şi care se îmbogăţesc în procesul de prelucrare:

— magnetite, titano-magnetite, minereuri fosfatice de fier (Suedia, Norvegia, Canada, S.U.A., U.R.S.S);

— bauxite (Ungaria, U.R.S.S.);

— cenuşile unor ţiţeiuri (Venezuela, Iran), bitumuri (U.R.S.S.).

Ponderea primei grupe în rezervele actuale de vanadiu este foarte mică (5%), în timp ce în zăcămintele de fier sînt concentrate peste 80% din rezerve.

Schema tehnologică de obţinere a vanadiului din minereuri şi concentrate bogate constă în trecerea mineralelor de vanadiu într-o formă solubilă, prin prăjire clorurantă la 800—850°C urmată de leşierea cu apă şi separarea la pH = 2—2,5 a vanadiului trecut în soluţie [1].

Extragerea vanadiului din minereurile de fier, datorită faptului că acestea nu se pretează la o îmbogăţire prin preparare mecanică, comportă dificultăţi tehnologice deosebite şi este legată de procedee siderurgice.

Există două căi principale de prelucrare a acestor minereuri [1, 2]:

— prelucrarea chimică directă a minereului pentru extragerea vanadiului, urmată de aglomerarea şi topirea reziduului în furnal (Finlanda, Africa de Sud, S.U.A.);

— aglomerarea şi topirea minereului în furnal, convertizarea fontei pentru obţinerea unei zgure bogate în vanadiu şi prelucrarea acestei zgure [3] (Africa de Sud, U.R.S.S.).

Obţinerea V_2O_5 ca produs secundar la fabricarea aluminei

O sursă potenţială de vanadiu o prezintă bauxitele utilizate ca materie primă la fabricarea aluminei. Conţinutul de V_2O_5 în bauxitele din diferite zăcăminte variază în limite largi, de la 0,001 pînă la 0,2% [4, 5, 6, 7]:

bauxita maghiară	0,06—0,18% V_2O_5;
bauxita iugoslavă	0,15% V_2O_5;
bauxita franceză	0,06—0,07% V_2O_5;
bauxita din Uralul de nord	0,02—0,04% V_2O_5;
bauxita românească	0,06—0,07% V_2O_5.

Formele mineralogice sub care vanadiul apare în bauxită sînt insuficient studiate. Fersman [8] şi Ivekovici [5] sînt de părere că vanadiul este legat de fier, sub forma unei sulfuri duble sau ca vanadat de fier, în timp ce Gedeon [9] consideră că vanadiul în bauxitele din Ungaria de nord se află sub formă de compuşi cu azot, în care raportul V : N = 1 : 4.

Este, de asemenea, posibilă legarea vanadiului de mineralele de aluminiu, în care V^{3+} şi Al^{3+}, cu raze ionice apropiate se pot înlocui izomorf [10].

La prelucrarea bauxitelor prin metode alcaline Bayer sau sinterizare, 25—35% din V_2O_5 trece în soluţiile de aluminat, restul de vanadiu rămînînd în reziduurile de la leşiere [6, 7].

Cantitatea de vandiu care trece în soluția alcalină este strîns legată de starea de valență a oxidului de vanadiu. Cercetători sovietici [11] și maghiari [12] au stabilit că vanadiul este prezent în leșii numai sub formă pentavalentă. Prin recirculare, soluția de aluminat de sodiu se îmbogățește în V_2O_5 pînă la o concentrație determinată, în funcție de conținutul de Na_2O al soluțiilor și de prezența în soluție a unor compuși care, în mediul alcalin, precipită vanadiul. S-a stabilit că prezența în soluție a CaO și a fluorului reduce substanțial limita de solubilitate a V_2O_5 în soluțiile alcaline de aluminat [12].

La fabricarea aluminei prin procedeul Bayer, acumularea însemnată a V_2O_5 în soluții are influență negativă asupra unor faze ale procesului (decantarea șlamului roșu, descompunerea soluțiilor de aluminat, evaporarea soluțiilor diluate) [6, 13] și reduce calitatea aluminei calcinate. Fischer a stabilit că la electroliza aluminiului, V_2O_5 se reduce la catod la oxizi inferiori, care apoi se oxidează din nou la anod, ceea ce duce la pierderi de curent. Trebuie subliniat că vanadiul mărește rezistența electrică a aluminiului de 40 de ori mai mult decît fierul [12], astfel încît trebuie evitat un conținut de peste 0,01% vanadiu în conductorii de aluminiu. Influența dăunătoare a vanadiului apare la un conținut de 0,5 g/l V_2O_5 în soluțiile de aluminat ($\gamma = 1,2$) [6]. De aceea, la uzinele care prelucrează bauxite cu conținut de V_2O_5, purificarea de vanadiu a soluțiilor se impune ca o necesitate tehnologică.

La Uzina de alumină din Gardanne (Franța), soluțiile de aluminat se supun periodic purificării la un conținut de maximum 0,7 g/l V_2O_5, iar la uzinele de alumină din Ungaria și U.R.S.S. aceasta se face la un conținut de 0,5 g/l V_2O_5 în soluția de aluminat [6].

Separarea vanadiului din soluțiile de la fabricarea aluminei se face prin răcirea soluțiilor concentrate ($\gamma = 1,3$ sau $\gamma = 1,4$) la $t = 25—40°C$.

Prin răcire, solubilitatea vanadiului scade și cantitatea prezentă în exces se separă împreună cu alte impurități, ca arsen, fluor, fosfor.

Separarea se face sub forma unor săruri duble [7, 12, 14]: $2Na_3VO_4 \cdot NaF \cdot 19H_2O$; $2Na_3PO_4 \cdot NaF \cdot 19H_2O$; $2Na_3AsO_4NaF \cdot 19H_2O$, care cristalizează în sistemul octaedric și care se pot înlocui reciproc în timpul cristalizării.

De asemenea, se separă o mare cantitate de sodă.

Sarea de vanadiu brută obținută, are compoziție variabilă, în funcție de proporția diferiților constituenți în soluția din care s-a făcut separarea (tabela 1).

Tabela 1

COMPOZIȚIA SĂRII BRUTE DE VANADIU

Specificare	Umiditate, %	Analiza chimică, %				
		Na_2O_t	V_2O_5	P_2O_5	As_2O_5	F
U.R.S.S.	42—46	50—54	14—15	11—12	—	2,5—3,3
R.D.G.	45—46	—	5,2	12	1,82	1,8
R.P.U.	45,7	—	5,2—5,9	9—12	—	1,8

Importanța tehnică pe care o prezintă vanadiul a dus pe plan mondial la încercări de valorificare a acestor săruri; aceasta și din cauza rezervelor insuficiente de minereuri bogate de vanadiu.

Cercetările efectuate au dus, în final, la elaborarea a numeroase metode dintre care cîteva sînt aplicate la scară industrială [12, 13].

În principiu, schemele elaborate constau în solubilizarea în apă a sării brute, purificarea soluțiilor obținute și separarea vanadiului din soluția purificată (fig. 1).

La purificare, importanța cea mai mare se acordă fosforului care are rolul hotărîtor asupra extracției de vanadiu și calității produsului finit.

Purificarea de fosfor este o operație dificilă și costisitoare și implică pierderi de vanadiu, care cresc cu reducerea raportului V_2O_5/P_2O_5 în sarea brută, putînd ajunge pînă la 25—30%.

Din soluțiile de vanadiu purificate, separarea vanadiului se poate face prin hidroliză la $pH = 2—2,5$ sau ca metavanadat de amoniu.

Precipitarea vanadiului la acidularea soluției se bazează pe proprietatea acestuia de a forma, în stare de valență maximă, anioni susceptibili de a se condensa, în anumite domeni de pH, formînd complecși anionici polinucleari [15].

În lumina celor mai noi date privind variația speciilor ionice ale vanadiului în funcție de pH [15], produsul hidrolizei poate fi considerat ca fiind decavanadat de sodiu.

Numeroase metode [16, 17] prevăd separarea vanadiului sub formă de metavanadat de amoniu prin adaos de NH_4Cl în soluția de vanadiu purificată. Unii cercetători [13] consideră produsul ca tetravanadat de amoniu $(NH_4)_4\ V_4O_{12}$.

Vanadiul poate fi obținut, de asemenea, ca produs secundar la electroliza soluțiilor de aluminat cu conținut de galiu [18].

Date recente din literatura de specialitate menționează posibilitatea obținerii vanadiului prin extracție L/L (utilizînd amine alifatice terțiare) sau pe cale electrolitică [20].

Utilizarea vanadiului în România. Surse de vanadiu indigene

Consumul de vanadiu intern deși este mic, este acoperit integral din import. Din cantitatea importată, aproximativ 90% se dirijează în industria siderurgică, iar restul în industria chimică.

În planul de perspectivă se prevede creșterea producției de oțeluri aliate, ceea ce, implicit, va duce la mărirea necesarului de vanadiu. De asemenea, va crește și consumul de vanadiu în industria chimică, ceea ce va necesita orientarea spre surse de vanadiu indigene.

În anii 1962—1963, ICECHIM [2] și ICEM [21], în colaborare cu Combinatul siderurgic—Hunedoara, au studiat posibilitatea valorificării vanadiului din minereul de fier vanadifer.

Procesul tehnologic elaborat urmează tehnologia adoptată în străinătate pentru minereuri de fier vanadifere.

A doua sursă de vanadiu, în țara noastră, o reprezintă bauxitele ce se prelucrează prin procedeul Bayer la Uzina de alumină—Oradea.

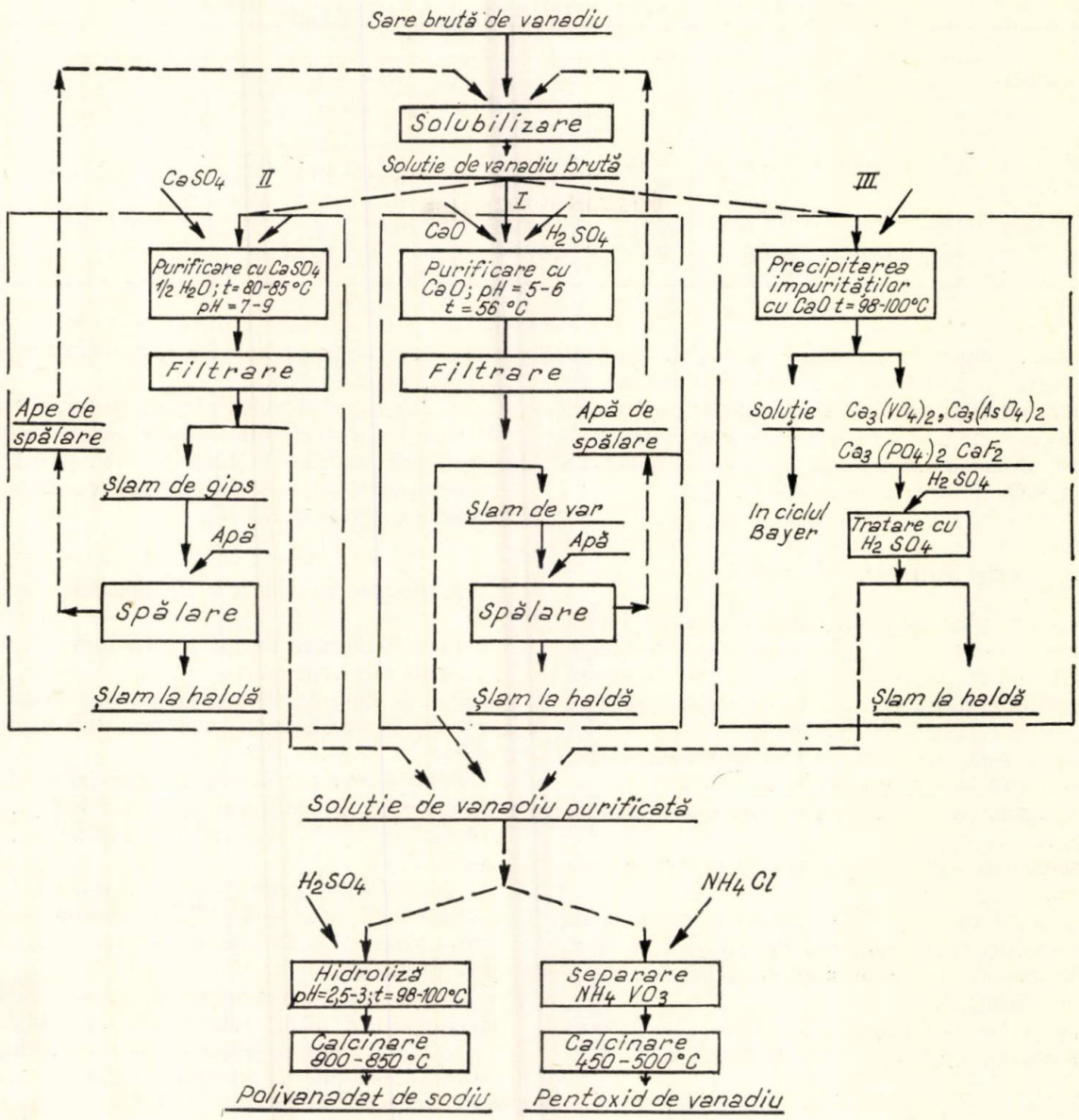


Fig. 1. Schema tehnologică de prelucrare a sării brute de vanadiu:
I – purificare cu CaO; *II* – purificare cu $CaSO_4$ 1/2 H_2O; *III* – procedeul Magyarovary.

Bauxitele sînt diasporice şi din această cauză la prelucrare este necesar un adaos de var în cantitate de 5% din greutatea bauxitei.

Conţinutul de vanadiu este de 0,06—0,07% V_2O_5 în bauxita indigenă de unde rezultă că în fluxul tehnologic împreună cu bauxita intră anual circa 105 t vanadiu.

La prelucrarea bauxitei prin procedeul Bayer, 30—34% din vanadiul prezent trece în soluţiile alcaline de aluminat, restul pierzîndu-se cu şlamul roşu.

În anii 1966—1967, în cadrul Uzinei de alumină s-a studiat, în fază de laborator, posibilitatea valorificării vanadiului din soluţiile alcaline de aluminat.

Problema recuperării vanadiului din reziduurile procesului Bayer, şlamurile roşii, va constitui obiectul unor lucrări ce urmează să se efectueze în următorii ani.

Valorificarea vanadiului din soluţiile de la fabricarea aluminei

1. *Repartiţia vanadiului în produsele din fluxul tehnologic*

Pentru a stabili comportarea vanadiului în procesul Bayer, s-au colectat probe din diverse puncte ale fluxului tehnologic şi s-a determinat conţinutul de V_2O_5. În perioada 1965—1969, analizele s-au repetat la anumite intervale de timp, pentru a pune în evidenţă acumularea vanadiului în soluţii, ca urmare a recirculării.

În timpul procesului de leşiere, vanadiul trece parţial în soluţie. Cantitatea de vanadiu solubilizată se reduce la creşterea conţinutului de V_2O_5, în soluţia concentrată. O scădere mai accentuată se remarcă la depăşirea conţinutului de 0,5 g/l V_2O_5.

Tabela 2

CONȚINUTUL DE V_2O_5 ÎN DIFERITE PRODUSE ALE CICLULUI BAYER

Data probei	V_2C_5 trecut în soluție, % din V_2C_5 din bauxită	Conținut V_2O_5						
		bauxită	șlam roșu	alumină calcinată	soluție concentrată $\gamma = 1,38$	soluție medie $\gamma = 1,33$	soluție alumină $\gamma = 1,25$	soluție-mamă $\gamma = 1,23$
Sept. 1965	34	0,07	0,09	nedozabil	0,3	0,25	0,22	0,21
Febr. 1966	28	0,065	0,094	0,0007	0,52	0,36	0,28	0,28
Mart. 1967	18	0,07	0,115	0,0012	0,62	0,48	0,38	0,38
Aug. 1968	17,5	0,068	0,112	0,0013	0,68	0,50	0,4	0,4
Aug. 1969	15,0	0,07	0,120	0,0015	0,70	0,51	0,4	0,4

Alumina obținută în prima perioadă de funcționare a uzinei a fost practic lipsită de vanadiu. Pe măsura acumulării vanadiului în soluțiile de aluminat, acesta a coprecipitat cu hidratul de aluminiu, impurificîndu-l. Coprecipitatea a apărut la un conținut de 0,28 g/l V_2O_5 în soluția de aluminat.

2. *Separarea sării brute de vanadiu*

Separarea vanadiului s-a făcut prin răcirea soluțiilor. S-a lucrat cu soluții concentrate conținînd 280—290 g/l Na_2O_k ($\gamma = 1,36$—$1,38$) și cu soluții de concentrație medie cu un conținut de 180—210 g/l Na_2O_k ($\gamma = 1,33$).

Soluțiile s-au răcit brusc la temperatura de lucru, apoi soluția răcită s-a agitat 6 ore.

Din rezultatele obținute, prezentate în figura 2, se observă că:

— separarea vanadiului începe la o temperatură sub 40°C;

— la scăderea temperaturii de lucru, extracția de vanadiu crește, însă conținutul de vanadiu în sarea brută se reduce, ca urmare a coprecipitării carbonatului de sodiu;

— sarea brută obținută din soluțiile de concentrație medie ($\gamma = 1,33$) are un conținut de V_2O_5 superior celui din sarea brută obținută din soluțiile concentrate;

— sub aspectul modulului de fosfor, sarea brută de vanadiu separată din soluțiile ciclului Bayer este superioară celei din U.R.S.S., R.P.U. și R.D.G., iar modulul de arsen este sensibil egal cu cel al sării de vanadiu obținute în R.D.G.

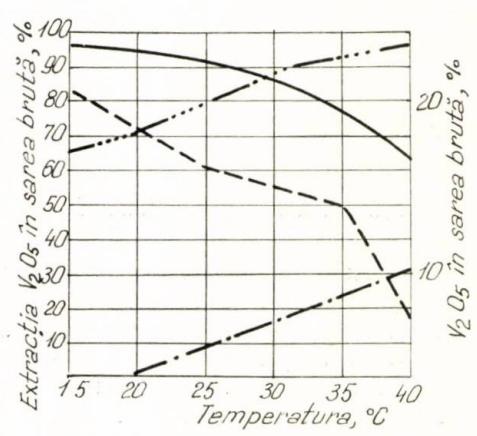


Fig. 2. Variația extracției V_2O_5 și a conținutului de V_2O_5 în sare brută:

Extracția V_2O_5: ——— separarea din soluție concentrată; — — — — separarea din soluție concentrație medie.
Conținutul V_2O_5 în sare brută separată din: —·—·—·— soluție concentrată; — ···· — soluție concentrație medie.

3. *Purificarea soluțiilor de vanadiu*

La solubilizarea în apă a sării brute de vanadiu, în soluție au trecut practic integral vanadiul, fosforul, arsenul și fluorul. Silicea, alumina și oxizii de fier prezenți în sarea brută au rămas sub formă insolubilă.

Solubilizarea s-a făcut la temperatura de 90—95°C. S-a constatat că reducerea raportului L/S și a temperaturii duce la pierderi de vanadiu la filtrarea reziduului insolubil.

Apa s-a dozat pentru obținerea după solubilizare a unei soluții cu 25—30 g/l V_2O_5, conținut considerat optim pentru faza de separare a vanadiului din soluțiile purificate.

Pentru precipitarea impurităților s-au experimentat compuși de calciu: sulfat de calciu și oxid de calciu.

În cazul soluțiilor obținute din sarea brută, separată din soluțiile concentrate, rezultate mai bune s-au obținut în cazul utilizării sulfatului de calciu.

Modificarea *p*H-ului soluției s-a realizat prin adaos de acid sulfuric. S-a constatat că circa 95% din fosfor se separă la adaosul de acid sulfuric; separarea se face sub forma sării disodice, Na_2HPO_4, insolubile. Soluțiile purificate au avut următoarea compoziție, (g/l): V_2O_5 20 —30; P_2O_5 0,005; As_2O_5 1; F_2 0,1—0,15.

Șlamul de gips s-a îndepărtat prin flltrare. Pierderea de vanadiu cu șlamul de gips, după spălarea acestuia cu apă, a fost de 8—12%.

Apele de spălare au conținut 3—8 g/l V_2O_5. Experimental s-a stabilit posibilitatea recirculării acestor ape la faza de solubilizare a sării brute de vanadiu.

Metoda prezintă dezavantajul unei spumări intense la adaosul de acid sulfuric și al obținerii unui șlam de gips cu viteză de filtrare extrem de redusă —50 l/m^2h.

Soluțiile obținute din sarea brută separată din soluțiile de concentrație medie s-au comportat diferit în ceea ce privește purificarea de arsen. La variația condițiilor de lucru: *p*H, temperatură, dozaj de gips,

conținutul de arsen s-a menținut la valori foarte ridicate, peste 4 g/l As_2O_5 (fig. 3).

Reducerea conținutului de Arsen sub 1 g/l As_2O_5 a fost posibilă numai prin tratarea soluțiilor cu $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ și NH_4Cl. Deși rezultatele obținute au fost foarte bune, schema prezintă dificultăți din cauza toxicității ridicate a precipitatului de arsen obținut (44% As_2O_5).

S-a încercat prelucrarea în amestec a celor două sorturi de sare brută, în condițiile stabilite ca optime pentru sarea brută separată din soluția concentrată. În figura 4 se remarcă o îmbunătățire substanțială a dezarsenierii. La un raport gravimetric 1 : 1 al celor două sorturi de sare brută, conținutul de As_2O_5 scade la 0,9 g/l.

4. *Separarea vanadiului din soluțiile purificate*

Separarea vanadiului din soluțiile purificate s-a făcut:

a) prin hidroliză — sub formă de polivanadat de sodiu;

b) prin tratare cu NH_4Cl sub formă de metavanadat de amoniu.

a. Separarea polivanadatului de sodiu

Soluțiile pure s-au acidulat cu H_2SO_4 concentrat. Din lucrările efectuate a reieșit că variația *p*H-ului în limitele 2,5—3,5, practic nu influențează calitatea produsului, însă durata hidrolizei crește la mărirea *p*H-ului peste 3. La scăderea *p*H-ului sub 2, extracția de V_2O_5 se reduce brusc, fapt explicabil prin apariția ionului VO_2^+.

Produsul hidrolizei după calcinare la 750—800°C conține 88—90% V_2O_5 și 8—10% Na_2O. Realizarea unui conținut de As_2O_5 sub 0,2%, corespunzător fabricării ferovanadiului este condiționată de prezența în soluția purificată a unui conținut sub 1 g/l As_2O_5 (fig. 5).

b. Separarea metavanadatului de amoniu

Separarea metavanadatului de amoniu s-a făcut prin tratarea soluțiilor de vanadiu purificate cu clorură de amoniu la 20°C. La un adaos de 2 kg NH_4Cl/kg V_2O_5 în soluție, după patru ore de agitare, s-a separat peste 90% din vanadiul prezent în soluție. Prin calcinarea metavanadatului de amoniu la 450—500°C, se obține pentoxid de vanadiu cu 99% V_2O_5.

Un conținut de As_2O_5 sub 0,1% în pentoxidul de vanadiu este condiționat de prezența în soluție a maximum 1,5 g/l As_2O_5.

5. **Aspecte economice ale separării vanadiului din soluțiile de la fabricarea aluminei**

În vederea stabilirii eficienței separării vanadiului din soluțiile alcaline de aluminat s-a efectuat un calcul economic pentru schemele tehnologice experimentate.

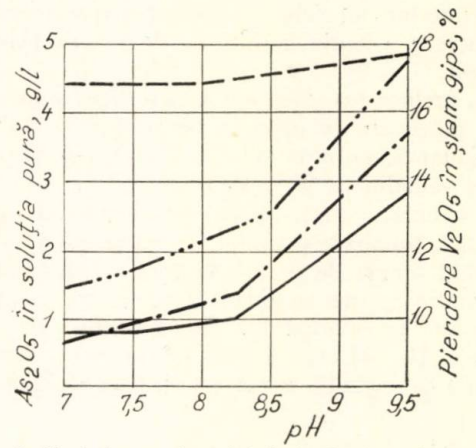


Fig. 3. Variația conținutului de As_2O_5 în soluția pură și a pierderii de V_2O_5 în șlamul de gips în funcție de *p*H.

Sare brută separată din soluția concentrată: ——— As_2O_5. Pierderi V_2O_5: —·—·—
Sare brută separată din soluția concentrată medie: — — — As_2O_5. Pierderi V_2O_5. —···—

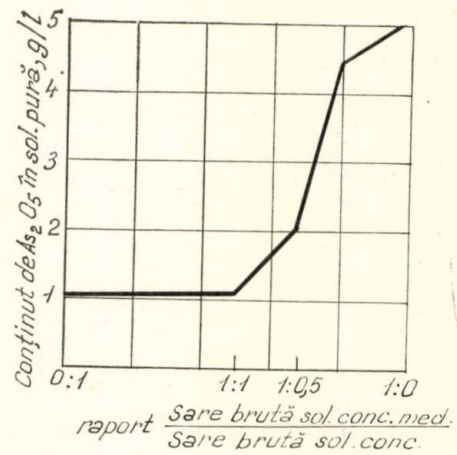


Fig. 4. Variația conținutului de As_2O_5 în soluția purificată cu gips în funcție de proporția celor două sorturi de sare brută la solubilizare.

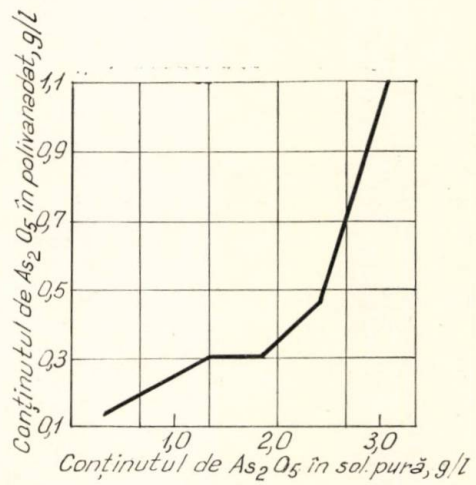


Fig. 5. Variația conținutului de As_2O_5 în polivanadat în funcție de As_2O_5 în soluția purificată.

A rezultat că pentru extragerea cantității de vanadiu solubilizate într-un ciclu de fabricație, este necesar să se prelucreze 1/9 din cantitatea de soluție existentă în circuit.

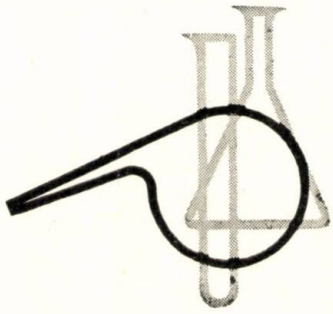
Prin prelucrarea integrală a sării brute după schema de purificare cu gips, se pot obține anual 70 t polivanadat de sodiu cu 88—90% V_2O_5 sau 60 t pentoxid de vanadiu cu 99% V_2O_5.

În structura prețului de cost, materia primă, materialele auxiliare și utilitățile reprezintă 65—70%.

Ținînd seama de prețul de cost al vanadiului în ferovanadiu și de raportul între acesta și prețul vanadiului în pentoxidul de vanadiu pe piața mondială [1, 14], rezultă că extragerea vanadiului din soluțiile ciclului Bayer este justificată economic.

Bibliografie

1. Schreiter, W. Metale rare, București, Ed. tehnică, 1966.
2. Segărceanu, T., Olaru, M. și Cățoiu, E. Comunicări ICECHIM, IV, 1963—1964, p. 183.
3. Moscovici, M. și Olaru, M. Comunicări ICECHIM, II, 1957—1962.
4. Terenleva, K. F. Redkie elementî v boksitah, Gosgheolhizdat, 1968.
5. Ivekovici, M., Tesak, G. Bull. Internat. Acad. Iugosl. Sci et Beaux Arts, 12, 1954, p. 89, 92.
6. * * * Cercetarea căilor de extragere avantajoasă a pentoxidului de vanadiu la prelucrarea bauxitelor românești prin procedeul Bayer. Studiul VAMI, Leningrad, 1963.
7. Dachselt, E. În: Chem. Techn., 9, 1957, p. 42.
8. Fersman, A. E. Geohimia, III, Himteorehizdat, 1937.
9. Gedeon, T. În: Chemical Folyoirat füzetek, nr. 7—12, 1932, p. 134.
10. Beneslavski, S. I. Boksîtîih mineraloghia i ghenezis. Izd. AN S.S.S.R,. 1958.
11. Mazel, V. A. Proizvodstvo glinozema, Metalurghizdat, Moscova, 1955, p. 90.
12. Veres, I. În: Kohászati Lapok, 10, 1957, p. 473.
13. Schmützler, G. În: Chem. Techn., XVIII, nr. 9, 1966, p. 557 — 561.
14. Veres, I. În: Kohászati Lapok, nr. 4—5, 1957, p. 181—184.
15. Clark, R. J. The Chemistry of titanium and vanadium, Elsevier Publishing Company, Amsterdam (London, New-York), 1968, p. 214 — 219.
16. Lang, A. și John, M. Metallurgie der seltenen Metalle und Spurenmetalle, VEB, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1964, p. 151.
17. * * * Patent maghiar 145348, 30.I.1950.
18. De Breteque, P. În: J. Metalls, nr. 11, 1956, p. 1 528.
19. * * * Patent S.U.A., nr. 3206276.
20. * * * În: Indian J. Technol. nr. 5, 1966, p. 162.
21. Avram, C., Stănciulescu, Gh. și Grigore, N. În: Cercetări metalurgice, nr. 6, 1964.



P. Szentgyörgyi

PREPARAREA CATALIZATORULUI NICHEL—OXID DE CROM

Catalizatorul nichel — oxid de crom este un catalizator cu acţiune multilaterală. Domeniul lui de utilizare este vast, şi anume: hidrogenarea hidrocarburilor alifatice nesaturate, hidrogenarea nucleului benzenic (a benzenului, a fenolului şi a derivaţilor), combinarea catalitică a hidrogenului cu oxigenul sau alte gaze care conţin oxigen în molecula lor (oxizi de carbon, bioxid de carbon, oxid de azot etc.), cu scopul de a purifica un curent de hidrogen sau azot, marcarea cu deuteriu a unor substanţe folosind reacţii de schimb izotopic. De aceea, în ultima vreme s-a acordat o atenţie deosebită acestui catalizator, studiind atît proprietăţile, cît şi prepararea lui.

Metodele de obţinere a catalizatorului nichel-oxid de crom descrise în literatură, se pot împărţi în două grupe mari:

1. Metode care se bazează pe precipitarea nichelului şi a cromului, din soluţia azotaţilor, cu ajutorul ionului carbonat; calcinarea precipitatului obţinut şi reducerea materialului calcinat [1 — 5].

2. Metode care se bazează pe precipitarea nichelului şi a cromului din soluţia de azotat de nichel şi acid cromic cu ajutorul amoniacului, calcinarea şi reducerea materialului obţinut. În această grupă intră şi metoda care utilizează îmbibarea carbonatului bazic de nichel precipitat anterior cu o soluţie de acid cromic [1, 4, 6, 7].

Toate aceste metode prezintă dezavantaje prin faptul că necesită operaţii care se efectuează foarte greu, de exemplu: filtrarea unui precipitat geliform (hidroxidul sau carbonatul bazic de nichel şi crom), spălarea acestui precipitat etc. La Institutul de fizică atomică — secţia Cluj, iniţial s-a adoptat metoda coprecipitării pentru prepararea pe scară de laborator a catalizatorului nichel — oxid de crom [8, 9, 10]. Experienţa acumulată cu ocazia preparărilor a arătat că, pe lîngă operaţiile amintite, sînt şi altele care constituie greutăţi mari în realizarea pe scară mare a preparării catalizatorului: mărunţirea şi uscarea carbonatului bazic de nichel şi crom foarte dur, calcinarea în azot, manipularea volumelor foarte mari de soluţii etc. Apa deionizată necesară preparării conform metodei coprecipitării este într-o cantitate atît de mare, încît a fost nevoie să se prevadă o instalaţie-anexă în linia tehnologică de preparare a catalizatorului pentru obţinerea apei deionizate.

La prepararea unor catalizatori de nichel nepromovaţi, unii autori utilizează o metodă de preparare mai rapidă. Conform acestei metode [11], suportul de catalizator se îmbibă într-o soluţie de azotat de nichel. După separarea şi uscarea suportului îmbibat, se face calcinarea. Azotatul de nichel se descompune termic, obţinîndu-se un suport îmbibat cu oxid de nichel, care se reduce cu hidrogen.

Luînd în considerare inconvenientele metodei de coprecipitare şi avantajele metodei prin descompunere termică, autorul acestei lucrări a elaborat o metodă nouă pentru prepararea catalizatorului de nichel promovat cu oxizi de crom neutilizată pînă în prezent. Parametrii mai importanţi ai acestei metode noi de preparare au fost determinaţi experimental de autor.

Metoda nouă se bazează pe cotopirea unui amestec format, fie din azotatul de nichel cristalizat şi anhidrida cromică, fie din azotatul de nichel cristalizat şi azotatul de crom cristalizat, deoarece în cursul unor faze ale preparării, cromul se află atît sub formă trivalentă, cît şi hexavalentă. Trebuie să se considere că este vorba de două variante, şi nu de două metode complet diferite, care utilizează materii prime diferite.

Topitura obţinută se deshidratează parţial, se calcinează în aer, apoi se reduce cu oxigen. Forma geometrică a catalizatorului se dă prin tabletare, mărunţire şi sortare. Se remarcă şi faptul că materialul obţinut conform metodei noi, spre deosebire de materialul obţinut prin coprecipitare, se tabletează foarte bine chiar şi fără liant, condiţie impusă de unele utilizări ale catalizatorului în scopuri de cercetare.

Avantajele importante ale metodei noi [12]*, faţă de metoda coprecipitării [10], sînt următoarele:

— se elimină operaţiile care se efectuează foarte greu la scară mare (filtrare, spălare, mărunţirea unei substanţe foarte dure etc.);

— se reduce cantitatea de apă deionizată utilizată în condiţiile metodelor care utilizează soluţii;

— consum redus de reactivi; se elimină utilizarea carbonatului de sodiu şi a azotului pentru calcinare.

Producţia industrială sau pilot realizată conform metodei noi, nu este limitată de durata lungă a unor operaţii sau de volumele mari de soluţii ce se prelucrează ca la metoda coprecipitării (precipitare din soluţii foarte diluate, filtrarea unei suspensii foarte fine, spălarea repetată a precipitatului etc.). Metoda nouă conţine mai puţine operaţii, astfel ciclul pentru obţinerea unei cantităţi date de catalizator este mult mai scurt decît la metoda coprecipitării. Rezultă, deci, economii importante de timp şi de manoperă.

* Brevet de invenţie nr. 48 855 din 21 VI 1967

— Avantajele enumerate, conform unei estimații de ordin economic, duc la un preț de cost mai scăzut al catalizatorului obținut prin metoda studiată.

I. SCHEMA TEHNOLOGICĂ DE PREPARARE

Prepararea catalizatorului de nichel—oxid de crom este împărțită în trei faze:

1. Faza preparării materiilor prime (obținerea azotatului de nichel și crom cristalizat, sau recuperarea acestora din catalizatorul otrăvit).

2. Faza produsului semifinit (obținerea amestecului de oxizi de nichel și crom).

3. Faza produsului finit (obținerea catalizatorului stabilizat).

În prima fază a preparării, se pregătesc materiile prime. Azotatul de nichel fiind de producție curentă în industria chimică nu ridică probleme deosebite. Azotatul de crom se prepară pornind de la anhidrida cromică și alcoolul metilic.

Recuperarea nichelului și a cromului din catalizatorul întrebuințat se face prin dizolvare în acid azotic și cristalizarea azotaților solubilizați. Dacă este nevoie, purificarea materialului recuperat se realizează prin dizolvare, precipitarea impurităților de sulfat și fier, cu ajutorul hidroxidului de bariu, cristalizare și recristalizare [13]. Întrucît această primă fază a fabricației conține lucrări premergătoare preparării propriu-zise, ea nu va fi descrisă detaliat în această lucrare.

În a doua fază a preparării, se face topirea amestecului de azotat de nichel și anhidridă cromică,

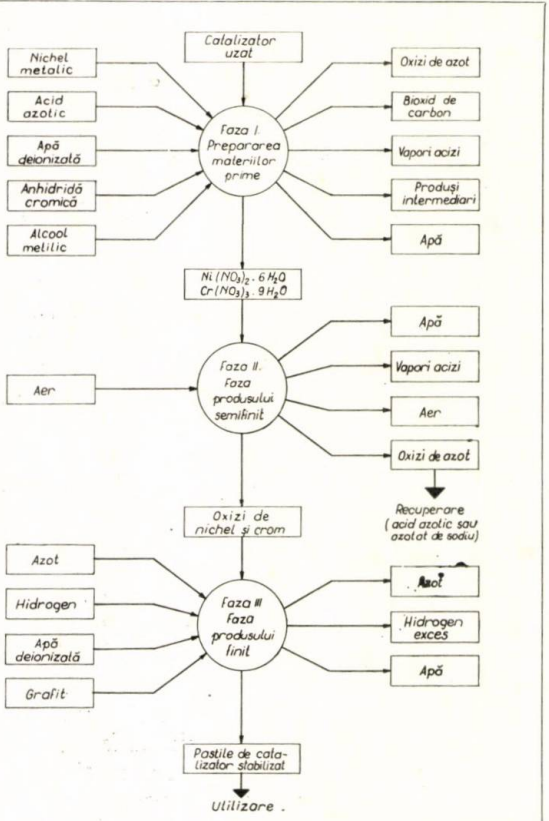


Fig. 1. Prepararea catalizatorului nichel—oxid de crom. Schema de fază.

respectiv azotat de nichel și azotat de crom. În caz că se pornește de la materii prime recuperate, amestecul de azotați de nichel și crom, compoziția topiturii se corectează prin adăugare de azotat de crom. După topire și omogenizare, se face deshidratarea parțială a materialului. Materialul parțial deshidratat se calcinează în aer, obținîndu-se un amestec omogen de oxizi de nichel și crom. Pentru ca următoarea fază, reducerea oxidului de nichel, să fie efectuată în condiții optime, substanța calcinată pulverulentă, dar aglomerată, se mărunțește și se sortează, reținînd sortul cu granulele sub 0,5 mm.

În a treia fază a preparării, oxidul de nichel și crom obținut în faza anterioară, se reduce cu hidrogen în strat fluidizat. Astfel se obține catalizatorul piroforic, care se stabilizează după răcire prin acoperire cu apă. Suspensia obținută se filtrează. Catalizatorul rămas pe filtru se usucă în vid la temperatura camerei. Materialul uscat se tabletează în tablete de 5×5 mm. Dacă este nevoie de granule de catalizator (0,2—0,8 mm), tabletele se mărunțesc. Prin sortare se aleg dimensiunile dorite.

Schema de faze a preparării catalizatorului nichel—oxid de crom este reprezentată în figura 1.

Deși procesele chimice ce au loc în cursul preparării sînt complexe, pentru scopuri tehnologice s-a adoptat următoarea schemă simplificată:

În faza produsului semifinit au loc următoarele reacții:

$$2\,Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O \xrightarrow{300—350°C} Ni_2O_3 + 4NO_2 + 1/2O_2 + 12H_2O$$

$$2\,Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O \xrightarrow{250—300°C} Cr_2O_3 + 6NO_2 + 3/2O_2 + 18H_2O$$

$$2\,CrO_3 \xrightarrow{600—900°C} Cr_2O_3 + 3/2O_2.$$

În faza produsului finit au loc următoarele reacții:

$$Ni_2O_3 + 3H_2 \xrightarrow{350°C} 2Ni + 3H_2O \text{ (reducerea oxidului)}$$

$$xNi + y/2\ O_2 \xrightarrow{25°C} Ni_xO_y \text{ (stabilizarea catalizatorului)}$$

II. PROCESUL TEHNOLOGIC DE PREPARARE

Schema de operații și schema de principiu a procesului tehnologic de preparare sînt reprezentate în figurile 2—5.

1. Faza produsului semifinit

Această fază cuprinde următoarele operații:

Topirea amestecului de materii prime

Amestecul de materii prime, de la care se pornește în procesul de preparare a catalizatorului nichel—oxid de crom, poate fi constituit, după cum s-a mai arătat, din următoarele:

a. Azotat de nichel cristalizat + anhidridă cromică.

b. Azotat de nichel cristalizat + azotat de crom cristalizat.

c. Amestec de azotat de nichel și azotat de crom, obținut prin recuperare + azotat de crom necesar pentru corectarea compoziției în Ni/Cr a topiturii.

În continuare, se va descrie modul de lucru pentru cele trei variante de preparare, pornind de la cele trei grupe de amestec de materii prime.

a. Într-un vas prevăzut cu manta de încălzire și agitator mecanic de tip ancoră, se introduc 500 kg de azotat de nichel cristalizat și 30 kg anhidridă cromică, în felul următor: la început se adaugă o cantitate anumită din azotatul de nichel, în așa fel, încît brațele agitatorului să fie parțial acoperite de cristalele de azotați. Astfel, se asigură o mișcare aproape liberă a agitatorului. Pornind încălzirea reactorului, se așteaptă ca să se topească toată cantitatea de azotați, apoi se adaugă treptat anhidrida cromică și restul azotatului de nichel. În aceste condiții anhidrida cromică se dizolvă în apa de cristalizare a azotatului topit. Topitura conține, deci, cationii hidratați de Ni^{2+} și Cr^{3+} și anionii NO_3^- și CrO_4^{2-}. Topirea are loc suficient de rapid dacă temperatura se menține între 60 și 70°C. Nu se recomandă depășirea acestei temperaturi, deoarece degajarea vaporilor acizi din topitură începe să fie abundentă peste 70°C.

b. Azotatul de nichel și crom se încarcă în mod similar, cu deosebirea că prima dată se adaugă toată cantitatea de 120 kg azotat de crom cristalizat. După topirea completă a acestor cristale se adaugă 500 kg azotat de nichel cristalizat în porții mici. Topirea are loc între 35 și 70°C.

c. Dacă se pornește de la materii prime recuperate, în reactor se încarcă treptat o cantitate de materii prime ce corespunde la 500 kg azotat de nichel. După topire și analiză chimică, la topitură se mai adaugă azotat de crom cristalizat, în așa fel încît în reactor să se găsească o cantitate de azotat de crom egală cu 120 kg. Topirea acestui amestec are loc între 60 și 70°C.

Deshidratarea parțială a materiilor prime

După încărcarea materiilor prime, temperatura topiturii se ridică treptat, în așa fel, încît topitura să aibă o fierbere moderată. Temperatura fierberii crește treptat, pe măsura deshidratării. Temperatura maximă la care se încălzește materialul în acest reactor este de 150—160°C. Deshidratarea se continuă pînă ce se evaporă 100—120 l apă de cristalizare (circa 40—50% din cantitatea integrală de apă de cristalizare). Nu se recomandă deshidratarea la temperaturi mai ridicate și timp îndelungat, deoarece, în aceste condiții, are loc descompunerea azotatului de crom, indicată prin degajarea vaporilor nitroși. Materialul concentrat prea mult produce greutăți la descărcarea reactorului, deoarece, solidificîndu-se la temperaturi relativ ridicate, cauzează înfundarea vanei de descărcare. Concentrația optimă a nichelului la sfîrșitul deshidratării este de 22—25% în topitură [14].

După deshidratare se obține un lichid de culoare închisă, care se descarcă din reactor printr-o vană încălzită în niște tăvi de calcinare. Grosimea materialului din aceste tăvi nu trebuie să fie mai mare decît 10 mm. Materialul descărcat se resolidifică prin răcire.

Calcinarea materialului parțial deshidratat

Materialul parțial deshidratat se introduce, cu ajutorul tăvilor arătate, într-un cuptor de calcinare încălzit în prealabil la 350°C. Aici, la început are loc retopirea, apoi deshidratarea totală și descompunerea termică a azotaților. Procesele prezentate

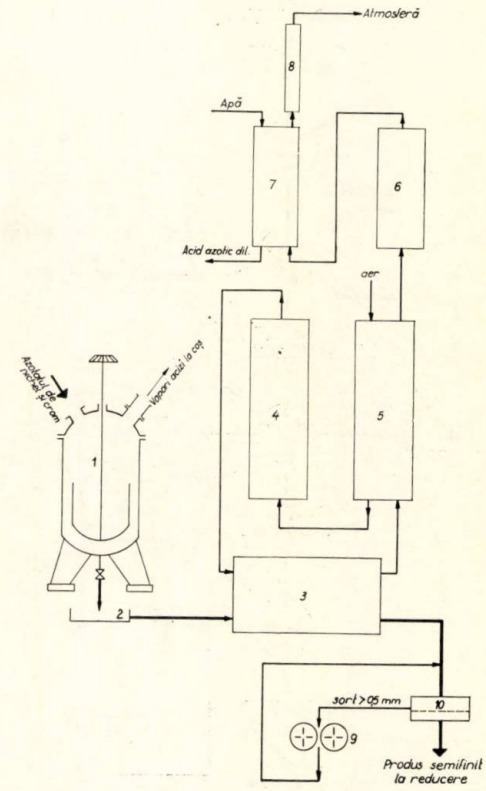


Fig. 2. Prepararea catalizatorului. Faza produsului semifinit. Schema de principiu:

1 — vas de deshidratare; *2* — tavă de calcinare; *3* — cuptor de calcinare; *4* — preîncălzitor de aer; *5* — recuperator de căldură; *6* — răcitor de gaze; *7* — absorber NO_2; *8* — coș de evacuare; *9* — moară cu valțuri; *10* — site.

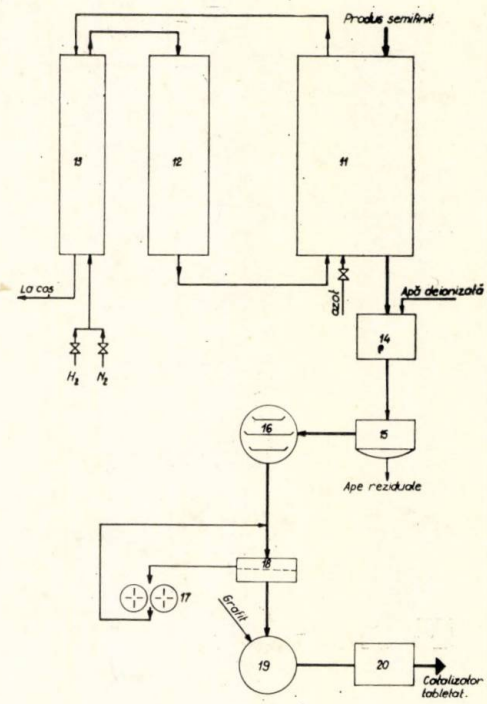


Fig. 3. Prepararea catalizatorului. Faza produsului finit. Schema de principiu:

11 — cuptor de reducere; *12* — preîncălzitor de hidrogen; *13* — recuperator de căldură; *14* — vas de stabilizare; *15* — filtru; *16* — etuvă de uscare; *17* — moară cu valțuri; *18* — site; *19* — malaxor; *20* — mașină de tabletat.

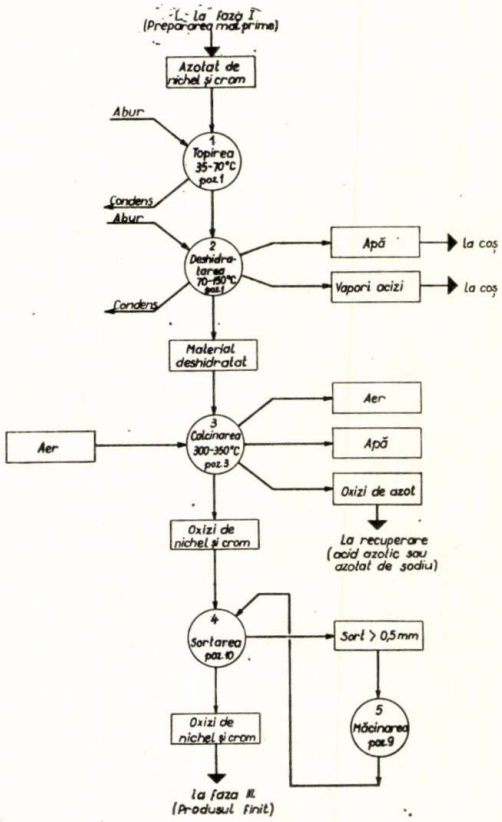


Fig. 4. Prepararea catalizatorului. Faza produsului semifinit. Schema de operații.

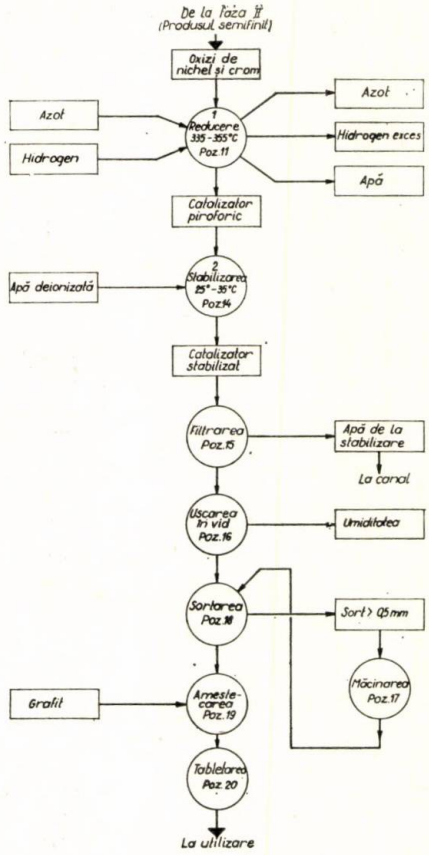


Fig. 5. Prepararea catalizatorului. Faza produsului finit. Schema de operații.

fiind endoterme, temperatura cuptorului scade la început. Prin încălzire, se asigură temperatura de 325—350°C în tot timpul calcinării, care durează atît timp, cît este necesar pentru descompunerea totală a azotaților, pînă ce nu se mai constată degajarea vaporilor nitroși. Produsul calcinat se scoate din cuptor.

Dacă prepararea s-a pornit de la azotații de nichel și crom, produsul calcinat este un amestec omogen intim de oxizi de nichel și crom , cu compoziție nedefinită, de culoare neagră. Pentru scopuri tehnologice, compoziția lui se aproximează prin formula Ni_2O_3—Cr_2O_3 (oxid negru). Dacă s-a utilizat azotatul de nichel și anhidrida cromică drept materii prime, produsul calcinat la 350°C se calcinează din nou, dar de această dată o oră la 800—900°C, pentru a reduce valența cromului la trei. În urma acestei calcinări, rezultă un material de culoare verde-gri, care se aproximează cu formula NiO—Cr_2O_3 (oxidul verde) [15, 16, 17].

Mărunțirea și sortarea oxizilor de nichel și crom

Oxizii obținuți după calcinare sînt pulverulenți, dar aglomerați. De aceea, materialul se mărunțește și se sortează în vederea reducerii. Se reține sortul cu granulele sub 0,5 mm, care constituie produsul semifinit al fabricației catalizatorului nichel — oxid de crom.

2. Faza produsului finit

Pentru a se obține produsul finit al fabricației, catalizatorul stabilizat, produsul semifinit al fabricației, oxizii de nichel și crom se supun următoarelor operații:

Reducerea produsului semifinit

Produsul semifinit se introduce într-un cuptor de reducere în strat fluidizat. La început cuptorul se spală cu azot, apoi cu hidrogen, pentru a elimina aerul. Apoi, temperatura lui se ridică treptat la 150°C. În jurul acestei temperaturi se pornește reacția de reducere, semnalată de saltul de temperatură a atmosferei gazoase din cuptor. Acest salt nu trebuie să fie mai mare decît 50°C. Creșterea prea mare a temperaturii se previne prin introducerea unui debit convenabil de azot rece în spațiul de reducere, pînă ce se constată revenirea temperaturii la circa 150°C. După terminarea acestei faze de prereducere, care durează aproximativ 15 min, temperatura cuptorului se ridică la 335—355°C pentru reducerea totală a oxizilor de nichel la nichel metalic. Durata reducerii este în funcție de amestecarea materialului din cuptor, precum și de granulație: 60—90 min. Produsul astfel obținut, catalizatorul activ, de culoare neagră, este piroforic.

Stabilizarea catalizatorului piroforic

Din cauza piroforicității catalizatorului activ, trebuie evitat contactul lui cu oxigenul, care, pe lîngă faptul că produce oxidarea catalizatorului, reprezintă și un pericol mare de incendiu și explozie. Piroforicitatea se elimină prin stabilizarea suprafeței. Pentru aceasta, materialul redus, descărcat din cuptor sub protecția unei atmosfere de hidrogen (even-

tual azot) într-un vas colector, se răcește pînă la temperatura ambiantă (25—30°C). Catalizatorul rece, tot în vasul de colectare, se acoperă cu apă deionizată. În urma acestui tratament, suprafața catalizatorului este complet stabilizată, nepiroforică, dar și neactivă.

Filtrarea și uscarea în vid a catalizatorului stabilizat. Măcinare, sortare, tabletare, granulare

Suspensia de catalizator stabilizat obținută în operația anterioară se filtrează. Catalizatorul rămas pe filtru se usucă în vid, la temperatura camerei. Nu se recomandă uscarea la temperaturi mai ridicate, deoarece ar avea loc oxidarea excesivă a suprafeței catalitice în urma reacției cu apa. Această oxidare excesivă cauzează prelungirea timpului de activare și scăderea activității catalitice (pentru reacții în faza lichidă, chiar anularea activității).

După uscare se obține o pulbere neagră, care, în general, se poate tableta direct, fără o nouă măcinare, sortare sau adăugare de liant. Totuși, dacă utilizarea catalizatorului impune aceste operații, ele se efectuează cu ușurință.

Pentru utilizare în reactoare industriale, catalizatorul se tabletează. Dimensiunile optime ale tabletelor sînt: diametrul 5 mm, generatoarea 5 mm, capete bombate. Dacă anumite utilizări speciale ale catalizatorului cer granule de 0,2—0,8 mm, pastilele obținute în modul arătat se mărunțesc într-un mărunțitor conic și se sortează.

Activarea catalizatorului

Activarea corectă a catalizatorului stabilizat înainte de întrebuințare asigură funcționarea lui bună, chiar de la începutul utilizării. Operația aceasta trebuie efectuată în instalația de lucru evitînd orice contact ulterior cu oxigenul sau apa (umiditatea). Contactul catalizatorului activat cu aceste substanțe este permis numai într-o atmosferă de hidrogen. În aer sau chiar și în azot are loc reacția acestora cu centri activi catalitici. Debitul de hidrogen în timpul activării trebuie să fie cel puțin egal sau mai mare decît debitul de lucru în instalația în care se utilizează catalizatorul. Temperatura activării trebuie să fie superioară celei de lucru. Este indicat ca activarea să fie efectuată în intervalul de temperaturi de 150—250°C, timp de 10—24 de ore. Este posibilă și activarea la 250—350°C, dar cu o durată scurtă; de maximum 30 min. Activarea sub 150°C se face numai în cazuri excepționale, cu o durată de cel puțin 24 de ore.

Activarea se efectuează în condiții optime numai în primul caz ce corespunde celui de-al doilea domeniu de sorbție a catalizatorului, deci a reducerii oxizilor de nichel liberi. Temperatura operației fiind, în general, determinată de instalația în care se utilizează catalizatorul, în mod practic operația se face în acele condiții.

Dacă reducerea catalizatorului la 350°C se poate face direct în instalația de utilizare, nu mai este nevoie de stabilizare, în consecință nici de activarea catalizatorului.

Regenerarea catalizatorului oxidat

Dacă din anumite motive, suprafața catalizatorului s-a oxidat în mod excesiv, în așa fel încît prin activare nu se mai poate obține o eficiență însemnată, catalizatorul se poate regenera printr-un tratament termic în atmosferă de hidrogen, operație analogă reducerii. Durata este însă mai lungă: 2—3 ore. Experimental s-a dovedit, că prin regenerare nu se poate reobține activitatea inițială a catalizatorului proaspăt.

Temperatura regenerării trebuie să fie de 300—350°C, deci, de obicei nu se poate efectua în instalația în care se utilizează catalizatorul.

Bibliografie

1. Emmett, P. H. Catalysis III, IV și V Reinhold Publ. Co. New York, 1955.
2. Murphy, O. M. Production of Heavy Water, Mc Graw-Hill Book. Co., 1955.
3. Sadek, H. și Taylor, H.S. În: J. Am. Chem. Soc., **72**, 1950, p. 1 168.
4. Schwab, G. N. Handbuch der Katalyse, IV și VI, Springer Verlag, Wienn 1943.
5. Barb, D., Morariu, M. Răzvanță, M. și Weissmann, E. În: Revue Roumaine Phys., **9**, 1965, p. 927.
6. Müller, I. și Pour, V. În: Chem. listy, **58**, 1964, p. 670.
7. Solc, M. și Pour, V. În: Coll. Czech. Chem. Commun., **29**, 1964, p. 857.
8. Bologa, M., Mărgineanu, P. și Szentgyörgyi, P. Lucrare depusă la IFA, mart. 1960.
9. Bologa, M., Szentgyörgyi, P. Lucrare depusă la IFA, ian. 1965.
10. Ursu, I. și Szentgyörgyi, P. Protocol depus la MICh., febr. 1965.
11. Weigel, G., Imelik, B. și Laffitte, P. În: Bull. Soc. Chim. France, p. 345, 1962.
12. Szentgyörgyi, P. Brevet de invenție nr. 48855 din 21.VI.1967.
13. Szentgyörgyi, P. Protocol depus la MICh, mart. 1967.
14. Szentgyörgyi, P. Protocol depus la IFA, mart. 1967.
15. Prost, M. și Robin, J. Comptes rendus, Acad. Sci., Paris, 257, 1963, p. 1 097.
16. Szentgyörgyi, P. În: Rev. Roumaine Chim., **12**, 1967, p. 589.
17. Szentgyörgyi, P. În: Rev. Roumaine Chim., **12**, 1967, p. 597.

✦ ✦ ✦ ŞTIRI DIN ÎNTREPRINDERI ✦ ✦ ✦

Se dezvoltă cercetarea pentru chimizarea gazului metan

Ca urmare a lucrărilor de cercetare efectuate la Institutul de cercetări pentru chimizarea gazului metan — „CHIMIGAZ" — Mediaş, în anul 1969 au fost puse în funcţiune instalaţiile de colină — biostimulator de mare eficienţă — la Combinatul petrochimic — Piteşti şi instalaţia de metiletilpiridină la Combinatul petrochimic — Craiova.

S-au realizat documentaţiile pentru instalaţiile de derivaţi clorofluoruraţi ai metanului şi pentru complexul de derivaţi acrilici, folosiţi ca auxiliari în industria textilă şi de pielărie.

Pe baza cercetărilor institutului, în anul 1970 se vor realiza: complexul de derivaţi acrilici auxiliari pentru industria textilă, pielărie, hîrtie de la uzina « Colorom » — Codlea, unitatea Rîşnov; instalaţia de acid fluorhidric anhidric şi produse clorofluorurate ale metanului, la Uzinele chimice — Turda.

Institutul va asigura, de asemenea, necesarul de auxiliari pentru apretarea covoarelor la Combinatul textil — Cisnădie.

În colaborare cu Combinatul petrochimic — Piteşti şi uzina „POLICOLOR", institutul „CHIMIGAZ" va realiza într-un singur an cercetarea şi producerea industrială a unui nou sortiment de negru de fum de calitate superioară pentru lacuri, vopsele şi poligrafie.

Noi utilaje chimice

Uzina de prototipuri şi reparaţii utilaje chimice U.P.R.U.C. — Făgăraş va asimila în producţie, în acest an, noi utilaje în valoare de aproape 1,8 miliarde lei. Printre acestea se numără utilaje emailate de mare capacitate, cum sînt, de pildă, rezervoare de 10 000 l, reactoare de 6 000 l, schimbătoare de căldură, pompe inoxidabile în cinci noi tipodimensiuni, precum şi alte utilaje şi protejări din policlorură de vinil. Ele vor contribui la creşterea randamentului instalaţiilor, la perfecţionarea tehnologiei de fabricaţie şi la îmbunătăţirea calităţii produselor noastre chimice.

Detergenţi lichizi

La uzina de produse chimice „AZUR" din Timişoara a fost pusă la punct tehnologia de fabricare industrială a detergenţilor lichizi, produse chimice cu o largă utilizare în industria textilă, folosite pentru spălarea şi curăţarea ţesăturilor din fibre vegetale şi sintetice şi pentru spălarea veselei. Realizaţi pentru prima dată în ţară, din materii prime indigene, detergenţii lichizi întrunesc proprietăţi chimice la nivelul produselor similare străine.

Pentru realizarea industrială a acestor detergenţi, la uzina „AZUR" au fost construite noi şi moderne capacităţi de producţie, dotate cu maşini, instalaţii şi utilaje de mare randament.

Pentru agricultură — un nou insecticid — toxafen şi un nou fungicid

Gama produselor chimice destinate combaterii dăunătorilor agriculturii se lărgeşte necontenit. Chimiştii de la Borzeşti în colaborare cu cercetătorii institutului ICECHIM — Bucureşti, au elaborat reţete de fabricare a insecticidului TOXAFEN.

Noul insecticid are o eficienţă ridicată şi nu este toxic pentru albine, putînd fi utilizat şi în perioada de înflorire a plantelor.

Toxafenul va fi livrat unităţilor agricole atît sub formă de concentrat emulsionabil, cît şi sub formă de praf.

Noi cercetări în industria chimico — farmaceutică

Pentru anul 1970, colectivul Institutului de cercetări chimico-farmaceutice — Bucureşti a prevăzut în plan să cerceteze noi sortimente de medicamente (antibiotice, tuberculostatice, cardiovasculare, hormoni etc.), asigurînd intrarea în producţie a încă 16 sortimente de substanţe farmaceutice, medicamente condiţionate şi reactivi. Institutul va participa la punerea în funcţiune a instalaţiei de acid glutamic prin fermentaţie la fabrica „Terapia" — Cluj, instalaţie realizată pe baza unui proces tehnologic propriu. Tot pe baza tehnologiei cercetate în institut, se va trece la fabricaţia unor noi produse, ca: Nitrazepam şi Buclosamic. Peste prevederile planului se va acorda asistenţă fabricii „BIOFARM" — Bucureşti pentru valorificarea superioară a plantelor medicinale.

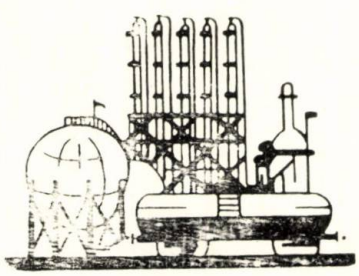
În colaborare cu Fabrica de antibiotice — Iaşi, Institutul va contribui la îmbunătăţirea tehnologiei de producere a penicilinei G sodice, cu o reducere a preţului de cost de 10%. Pentru sectorul zootehnic, Institutul în colaborare cu Întreprinderea agricolă de stat « Modelul » din judeţul Ialomiţa va experimenta utilizarea enzimelor în furajarea animalelor, pentru folosirea mai judicioasă a nutreţurilor.

Noi sortimente de diclordon sodic

Chimiştii de la Uzinele „9 Mai" — Bucureşti şi Uzina chimică — Borzeşti realizează pentru agricultură produsul denumit Diclordon sodic, care conţine un component cu acţiune ierbicidă: sarea de sodiu a acidului 2,4 D. Produsul este utilizat cu rezultate bune, îndeosebi la culturile de păioase. Dacă se respectă regulile de administraţie, rezultatul ierbicidării cu Diclordon sodic duce la distrugerea buruienilor în proporţie de 75—90%. Sporurile de producţie în unele unităţi agricole se ridică pînă la 400—450 kg/ha.

În prezent, specialiştii de la Borzeşti, în colaborare cu cercetătorii de la ICECHIM pregătesc noi sortimente de ierbicide pe bază de 2,4 D. Este vorba de sarea de dimetilamină şi de esterii acidului 2,4 D. Aceste produse permit aplicarea ierbicidelor în volume de 50—100 l/ha sau chiar mai puţin, prin metoda stropirii cu volumul redus. Produsele se prezintă sub formă lichidă, ceea ce uşurează considerabil diluarea cu apă, care se efectuează la locul aplicării.

Sarea de dimetilamină a acidului 2,4 D este indicată şi în cazul culturilor de păioase, învecinate cu culturi sensibile la ierbicide — cartofi, roşii, ardei, viţă de vie. Esterii acidului 2,4 D sînt preferaţi în culturile puternic îmburuienite.



I. C. Răducanu

DEPUNEREA GALVANICĂ A STANIULUI LUCIOS DIN BĂI DE SĂRURI TOPITE UTILIZÎND ANOD SOLUBIL DE STANIU. I

Acoperirile galvanice neporoase de staniu sînt utilizate pentru protecţia anticorosivă a obiectelor confecţionate din oţel, cupru sau aliaje de cupru. Aceste acoperiri au o rezistenţă bună la coroziune faţă de următoarele medii şi substanţe chimice: aer umed fără conţinut de săruri, apă, apă de mare, soluţii neutre de cloraţi, amoniac, hidrogen sulfurat, bioxid de carbon, acid acetic, acizi organici, fenoli şi combustibili lichizi.

În mod curent se acoperă cu staniu, în scop anticorosiv, obiecte de uz casnic, bidoane, tabla pentru cutiile de conserve, conducătoare şi contacte electrice etc.

a. *Stanarea termică*

Stanarea poate fi realizată pe cale termică, chimică şi electrochimică (galvanică) [1, 4].

Staniul prezintă trei forme alotropice: forma α stabilă sub temperatura de 13°C, forma β stabilă între 13 şi 161°C şi forma γ stabilă între 161 şi 232°C [4]:

$$\underset{\text{(cenuşiu)}}{\text{Sn}\ \alpha} \overset{13^\circ\text{C}}{\rightleftharpoons} \underset{\text{(alb)}}{\text{Sn}\ \beta} \overset{161^\circ\text{C}}{\rightleftharpoons} \text{Sn}\ \gamma \overset{232^\circ\text{C}}{\rightleftharpoons} \text{Sn} \qquad (1)$$

În funcţie de temperatură, staniul formează cu fierul o serie de combinaţii intermetalice de tipul următor:

$$Fe_2Sn — Fe_3Sn_2 — FeSn — FeSn_2$$

Compusul $FeSn_2$ stabil sub temperatura de 496°C, cu un conţinut de staniu mai mare de 81%, îşi păstrează compoziţia şi la temperaturi normale.

În cazul acoperirii oţelului cu staniu se ia în consideraţie existenţa a trei straturi în contact: stratul de bază de oţel, stratul intermetalic $FeSn_2$ şi stratul de staniu pur. Stratul intermediar de aliaj, sub formă de cristale aciculare şi dreptunghiulare, are o aderenţă foarte mare la oţel şi contribuie, de asemenea, la întărirea legăturii cu stratul exterior de staniu. Grosimea stratului intermediar de $FeSn_2$ (de ordinul a 0,3—0,5 μ) este influenţată de temperatură [32]. Astfel, la supraîncălzirea staniului în baie la circa 350°C cristalele de $FeSn_2$ difuzează rapid în masa de staniul topit. Prin depunerea staniului pe cale termică (la cald) rezultă o acoperire sigură, care nu se desprinde de pe metalul suport. Rezistenţa la coroziune a compusului intermetalic $FeSn_2$ este apropiată de rezistenţa la coroziune a staniului pur, întrucît $FeSn_2$ are acelaşi potenţial electrochimic faţă de fier ca şi staniul [4].

De asemenea, aliajul staniu-cupru, cu un conţinut de pînă la 66% cupru, prezintă un potenţial constant şi egal cu potenţialul staniului pur. Compuşii intermetalici care se formează în acest caz sînt: $SnCu_2$ şi $SnCu_3$ [5]. Depunerile de staniu obţinute pe cale termică, deşi lipsite de pori, prezintă dezavantajul neuniformităţii grosimii metalului.

De regulă, pentru pregătirea obiectului supus stanării termice suprafaţa acestuia trebuie să fie chimic pură, pentru a mări gradul de aderenţă a staniului şi pentru a favoriza contactul integral şi intim între cele două metale. În acest scop se utilizează $ZnCl_2$, care, fiind higroscopică, îndepărtează de pe tablă umiditatea şi urmele de impurităţi rămase după operaţiile de decapare şi degresare.

b. *Stanarea chimică (de contact)*

Acest tip de stanare, care se efectuează în absenţa unei surse de curent electric continuu, are loc, de regulă, la temperaturi cuprinse între 90 şi 100°C, pentru obiecte confecţionate din oţel, cupru şi alamă [1] şi 70—75°C, pentru obiecte confecţionate din aluminiu sau duraluminiu [2]. În acest scop se utilizează medii apoase de clorură stanoasă, hidroxid de sodiu, tartrat acid de potasiu etc.

c. *Stanarea electrochimică (galvanică)*

În mod obişnuit, procesul de stanare electrochimică se efectuează în soluţii apoase acide pe bază de $SnSO_4$, $Sn(BF_4)_2$ oxalat de staniu etc. sau în soluţii alcaline pe bază de Na_2SnO_3, pirofosfat complex de sodiu şi staniu. Şi în acest caz se formează $FeSn_2$ în timpul depunerii electrolitice a staniului pe fier, fapt pus în evidenţă cu ajutorul studiilor cu raze X [22]. Acest procedeu de stanare este utilizat pe scară mare în industria constructoare de maşini şi cea electrotehnică, întrucît prezintă avantajul obţinerii unui strat metalic de grosime uniformă.

În literatura de specialitate există numeroase studii consacrate stanării electrolitice din soluţii apoase [6—22], pasivităţii anodice a staniului în soluţii alcaline [23] şi supratensiunii de degajare a hidrogenului pe staniu în soluţii alcaline de hidroxid de potasiu [24].

Au fost studiate, de asemenea, numeroase substanţe superficial-active, în calitate de agenţi de luciu, în special, pentru depunerea catodică a staniului din electroliţi acizi [2], [6—21], şi anume: gelatină, crezol, acid crezol-sulfuric, fenol, acid fenol-sulfuric, β-naftol, acid naftalindisulfonic, camfor, formalină, furfurol, peptone etc., substanţe care se introduc în cantităţi relativ mici: 1—25 g/l.

Atît aceste substanţe, cît şi produsele lor de reacţie permit, în adevăr, în anumite condiţii, obţinerea unor depuneri relativ lucioase, dar prezintă dezavantajul că, pătrunzînd în stratul dublu electric — ca urmare a adsorbţiei specifice — pot fi încorporate în depozitul catodic. Un alt dezavantaj al stanării electrolitice din soluţii apoase constă în limitarea densităţilor de curent catodice la valori mici, în medie 0,5—6 A/dm^2.

De regulă, depunerile obţinute prin acest procedeu prezintă o porozitate mai mult sau mai puţin pronunţată ceea ce le face improprii pentru a fi utilizate direct.

După stanare electrolitică, stratul de staniu se topeşte superficial prin încălzire, peste temperatura de topire a staniului (232°C), operaţie care poate fi realizată prin două metode: metoda de contact (cu ajutorul curentului electric care este trecut direct prin piesă) şi metoda prin inducţie (cînd piesa acoperită cu staniu trece prin interiorul unei bobine de inducţie parcursă de un curent de înaltă frecvenţă, de 200 000 Hz). În urma topirii superficiale rezultă un strat de staniu compact, lucios, lipsit de porozitate, cu o rezistenţă anticorosivă superioară.

1. Obiectul cercetării

În lucrarea de față se studiază posibilitatea depunerii electrolitice a staniului în scop protector și decorativ din medii de săruri topite. Astfel se urmărește să se combine avantajele procesului termic (luciul avansat și lipsa porozității stratului obținut) cu avantajele procedeului electrochimic (uniformitate ridicată a stratului galvanic de staniu), eliminîndu-se astfel operația, destul de complicată și costisitoare, de topire superficială.

În literatura recentă de specialitate se citează un număr considerabil de noi date privind studiul proceselor de electrod, structura și proprietățile fizico-chimice ale sărurilor topite. Astfel au fost efectuate studii și măsurători privind potențialele de electrod, tensiunea electromotoare a pilelor electrochimice, polarizația, procesele catodice și anodice, efectul anodic, randamentul de curent etc., pentru diferite amestecuri de săruri topite [25—29]. S-a putut stabili seria electrochimică a metalelor în diverși dizolvanți; astfel, pentru $SnCl_2$, la temperatura de 300°C, seria electrochimică este următoarea: Sn, Co, Cu, Ni, Ag, Bi, iar tensiunea de descompunere a $SnCl_2$ este de 1,15 V [27].

Din studiul polarizației catodice a unor metale ca Pb, Zn, Cd, Sn, Mg, Al, Ni, Cu, la depunerea lor din halogenurile respective în stare topită, rezultă că supratensiunea de activare este practic neglijabilă, chiar și la densități de curent foarte mari [26].

De asemenea, literatura de specialitate prezintă noi modele fizice pentru studiul termodinamic al amestecurilor de săruri topite.

Pentru studiul proceselor de electrod lente se folosesc metode în curent continuu, iar pentru studiul proceselor de electrod rapide se folosesc metode de relaxare (metoda impedanței, metoda saltului de potențial, metoda galvanostatică), cît și alte metode recente [28, 29], cu scopul de a obține informații privind efectul adsorbției în stratul dublu electric și asupra procesului de transfer de sarcină.

Drept electrolit s-a utilizat $SnCl_2$ deshidratată (p.t. 246,7°C) căreia i s-au adăugat mici cantități de KCl (p.t. = 770°C) și $ZnCl_2$ (p.t. = 262°C).

Primele lucrări efectuate în acest domeniu, lucrări aplicate, în special, la cositorirea electrolitică a benzilor și a tablelor, aparțin cercetătorului A. I. Vitkin [30—32], care a utilizat fie amestecuri ternare, fie amestecuri binare ($SnCl_2$ + KCl) la temperatura de 300—320°C. Pentru sistemul $SnCl_2$ 80% + KCl 20% există un eutectic la 180°C. La introducerea KF în locul KCl volatilitatea topiturii se micșorează simțitor.

Drept anod s-a utilizat, în toate cazurile, Sn topit, care se află pe fundul electrolizorului. Obiectul de acoperit (tabla de oțel) se deplasează cu suprafața inferioară pe suprafața topiturii de electrolit, fiind acționat de către un dispozitiv special cu role. Grosimea stratului de staniu depus ($\delta = 1 - 10\ \mu$) depinde de intensitatea curentului și de viteza de deplasare a benzii. Rezultă astfel o bandă (tablă) acoperită cu staniu pe o parte, care poate fi condusă ulterior într-o baie vecină, în vederea cositoririi și a celei de-a doua fețe. S-a constatat că dizolvarea anodică și depunerea catodică a staniului au loc practic la valori apropiate de potențialul de echilibru.

Absența supratensiunii și conductivitatea electrică ridicată permit a se lucra cu densități foarte ridicate de curent la tensiuni relativ mici.

În cazul acoperirii fierului cu staniu se distinge un strat intermediar de $FeSn_2$, continuu și dens între metalul de bază (oțel) și staniu.

2. Partea experimentală

S-a lucrat cu electrolitul de următoarea compoziție:

Tabela 1

Substanța	% (greutate)
$SnCl_2$	80
KCl	15
$ZnCl_2$	5

Amestecul format din $SnCl_2$. 2 H_2O, KCl și $ZnCl_2$ a fost mai întîi introdus într-un pahar Jena și apoi încălzit treptat pentru a fi deshidratat. Operația de deshidratare începe prin formarea unei spume abundente de culoare gălbuie (între 100 și 130°C), iar apoi, ridicînd treptat temperatura la peste 150°C, amestecul devine limpede și fluid. $SnCl_2$ este destul de stabilă în aer, dar se oxidează foarte lent la oxiclorură (Sn_2OCl_2) galbenă.

Prin încălzirea $SnCl_2$ în oxigen rezultă dioxid și tetraclorură de staniu:

$$2\ SnCl_2 + O_2 = SnO_2 + SnCl_4 - 40{,}4\ \text{kcal}\ [33]$$

Electrolitul astfel deshidratat a fost turnat într-un creuzet de porțelan (care era în prealabil încălzit la aceeași temperatură), constituind în același timp celula de electroliză (fig. 1).

Încălzirea electrolitului în timpul determinărilor s-a făcut electric prin introducerea creuzetului într-un cuptor electric de șamotă, cu rezistență de nichelină. Inițial, încălzirea s-a făcut cu un curent alternativ de 2 A, iar apoi, cu ajutorul unui autotransformator, s-a menținut curentul la o valoare corespunzătoare temperaturilor de 225, 250, 275, 300, 325 ± 2°C. Distanța dintre anod și catod, egală cu înălțimea stratului de electrolit, era de 10 mm. Greutatea topiturii a fost de 200 g, iar a Sn anodic de 75 g. Toate substanțele utilizate au fost de puritate analitică (p.a.), iar Sn metalic de înaltă puritate (ANALAR, Reagent The British Drug Houses Ltd). Drept catod s-au folosit: Fe (oțelul), Cu și alama, confecționați în formă de foițe dreptunghiulare de dimensiuni 1,5 cm lățime și 1,5 cm înălțime, grosimea 0,5 mm (2,25 cm^2).

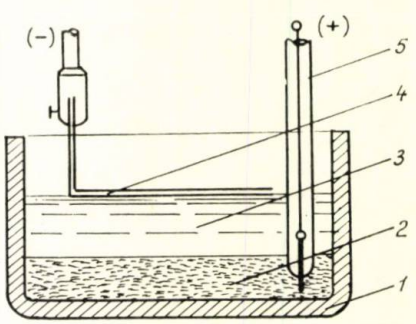


Fig. 1. Schema celulei de electroliză:
1 — creuzet de porțelan; *2* — anod orizontal din staniu topit; *3* — electrolit; *4* — catodul — obiect de acoperit (Fe, Cu, alamă) dispus orizontal și paralel cu anodul în contact cu suprafața topiturii; *5* — contact anodic (fir Pt în tub Jena).

Tabela 2

Cuplul studiat	Variația t.e.m. cu timpul, E, mV						Observații
	timpul, s						
	0	20	30	40	50	60	
(—) Sn/topitură/Fe (+)	5	5,4	7	7,5	7,3	7,2	Depunere lucioasă și uniformă de Sn pe Fe
(—) Sn/topitură/Cu (+)	—	—	145,3	147	148	148	Depunere cenușie neuniformă de Sn pe Cu
(—) Sn/topitură/alamă (+)	40	—	47	50	54	58,2	Depunere cenușie neuniformă de Sn pe alamă

Compoziția chimică a catozilor a fost următoarea:

1. *Oțel:* C 0,06—0,12%; Mn 0,25—0,50%; Si 0,07% (max.); S 0,055% (max.) P 0,045% (max.).
2. *Cupru:* Cu 99,0% (min.); Pb 0,1%; Fe 0,1%; Bi 0,006%; As 0,03%; Zn 0,20%; Sb 0,10%; S 0,06%; total impurități 1,0%.
3. *Alamă* (Am 63) Cu 62—65%; Zn restul; Pb 0,3%; Fe 0,2%; Mn 0,1%; Al 0,03%; Sn 0,1%; alte elemente 0,1%.

Cu ajutorul unui potențiometru QTK-Metra s-a determinat variația în timp a tensiunii electromotoare a următoarelor cupluri galvanice, la temperatura de 325°C. Sistemele studiate constau din electrodul lichid (Sn)/topitura de cloruri/electrodul solid (Fe, Cu, alamă) (Tabela 2).

Ca rezultat al măsurătorilor privind t.e.m. în sistemele indicate, s-a constatat că staniul este mai electronegativ (anod) trece în topitură, sub formă de Sn^{2+}, de unde se poate depune pe catod (Fe, Cu, alamă) (Tabela 2).

Acest fapt duce la concluzia existenței unui curent intern, care contribuie la mărirea vitezei de depunere, curent care se adaugă celui de electroliză atunci cînd se conectează sursa exterioară de curent continuu.

Din această tabelă rezultă că cea mai mică t.e.m. și practic aproape constantă în timp o are primul cuplu studiat.

Al doilea cuplu care cuprinde Cu, metal mai electropozitiv, prezintă o t.e.m. care crește relativ lent cu timpul.

Pentru aceste cupluri s-a măsurat variația rezistenței electrice cu temperatura. Măsurătorile au fost efectuate utilizîndu-se o punte de conductivitate RFT și un generator electronic de 800 Hz tip Ulrich. Rezultatele determinărilor sînt date în tabela 3.

Se constată o dependență aproximativ exponențială a conductivității (de tip Arrhenius [26]) o dată cu creșterea temperaturii. (Trebuie însă să se țină seama de faptul că $ZnCl_2$ are un caracter covalent și nu verifică dependența exponențială a conductivității cu temperatura; întrucît în cazul de față concentrația $ZnCl_2$ este mică (5%) se poate neglija influența acesteia asupra formei curbei λ = temp.).

Tabela 3

Cuplul studiat	Rezistența, Ω			
	temperatura, °C			
	250	275	300	325
Sn/topitură/Fe	0,72	0,66	0,62	0,60
Sn/topitură/Cu	0,90	0,74	0,66	0,60
Sn/topitură/alamă	0,80	0,70	0,65	0,60

De asemenea, se constată că la temperatură constantă rezistența crește sensibil în timp, fapt pus în legătură cu formarea compușilor intermetalici ($FeSn_2$, $SnCu_2$, $SnCu_3$), ca urmare a difuziei reciproce a celor două metale, în absența curentului electric.

Într-adevăr, în finalul fiecărei determinări se constată că pe probe s-a depus un strat lucios de staniu. Cuplul Sn/topitură/Cu prezintă la 250°C cea mai mare rezistență (0,90 Ω), în timp ce cuplul Sn/topitură/Fe are la aceeași temperatură o rezistență de 0,72 Ω. Pe măsură ce se ridică temperatura topiturii, valorile rezistenței chimice se apropie, devenind, la temperatura de 325°C, practic egale, și anume 0,60 Ω.

S-a trecut apoi la depunerea electrolitică a staniului. Electrolitul utilizat este prezentat în tabela 1.

Temperatura °C: 325.

Distanța: anod — catod: 10 mm.

a. *Depunerea electrolitică a staniului pe oțel*

Densitățile catodice de curent, care în acest caz au valori foarte mari, au fost cuprinse între 100 și 300 A/dm².

Rezultatele obținute sînt prezentate în diagrama din figura 2.

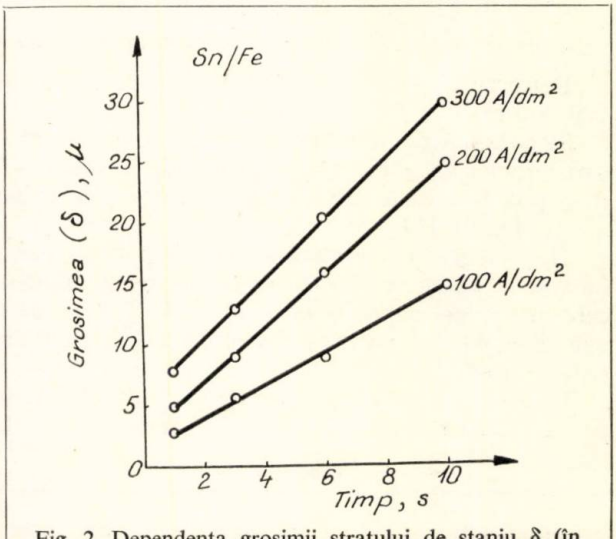


Fig. 2. Dependența grosimii stratului de staniu δ (în microni) de timpul de electroliză pentru diferite densități catodice de curent, la depunerea galvanică a staniului pe oțel.

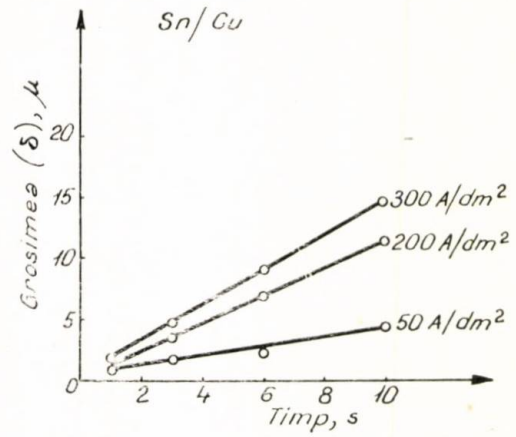


Fig. 3. Dependența grosimii stratului de staniu δ (în microni) de timp pentru diferite densități catodice de curent, la depunerea galvanică a staniului pe cupru.

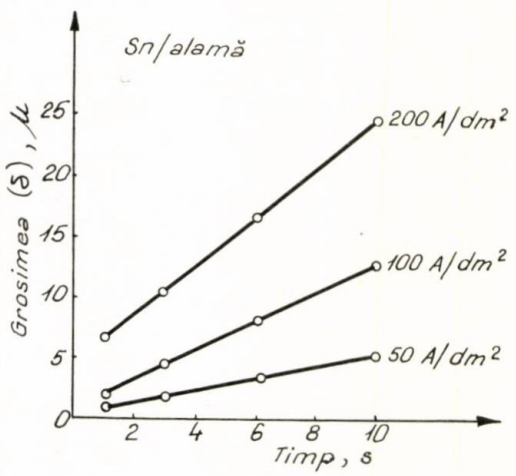


Fig. 4. Dependența grosimii stratului de staniu (δ) de timpul de electroliză, pentru diferite densități catodice de curent la depunerea galvanică a staniului pe alamă.

b. *Depunerea electrolitică a staniului pe cupru*

Densitățile de curent utilizate: 50, 200 și 300 A/dm².

c. *Depunerea electrolitică a staniului pe alamă*

Densitățile de curent utilizate: 50, 100 și 200 A/dm².

Se constată că, în cele trei cazuri, se obțin depuneri catodice de staniu, lipsite de porozitate, depuneri care pot fi caracterizate drept lucioase sau avînd „luciu înalt" [34].

De asemenea a fost măsurat coeficientul de reflexie (aparat B. Lange, Berlin Universal-Messgerät nr. 836), care are valori cuprinse între 31 și 44% față de o oglindă-etalon, considerată ca avînd coeficientul de reflexie 100%.

În ceea ce privește tensiunea la borne (U_b), se poate afirma că, deși se lucrează la densități foarte mari de curent, aceasta (la temperatura de 325°C) are valori destul de reduse pentru sistemele studiate.

Tabela 4

Densitatea de curent, A/dm²	50	100	200	300
Tensiunea la borne, V	0,4	0,7	1,5	2,4

Acest fapt constituie încă o confirmare a constatării că, în cazul depunerii catodice a Sn din $SnCl_2$ în stare topită, supratensiunea de activare este practic neglijabilă [26].

În săruri topite, la temperatura de 325°C, la care au fost efectuate determinările, procesul catodic este următorul:

$$Sn^{2+} + 2\ e \rightarrow Sn$$

Întrucît lipsesc ionii de hidrogen (H^+), randamentul de curent catodic este practic egal cu cel teoretic (uneori chiar depășește această valcare).

Procesul anodic constă din dizolvarea anodică a Sn aflat sub formă lichidă la temperatura de lucru. Procesul de dizolvare poate să decurgă, de asemenea, cu un randament mai mare decît cel teoretic, dacă se ține cont de solubilitatea metalului în săruri topite. Electrolitul are, în general, o compoziție relativ constantă, micile fluctuații putînd fi evitate prin adăugarea componentului respectiv în baie.

3. Concluzii

S-au efectuat numeroase determinări experimentale, în scopul depunerii galvanice a staniului lucios din medii de săruri topite (SnCl 80%, KCl 15% și $ZnCl_2$ 5%, la temperatura de 325°C).

1. Din măsurătorile privind tensiunile electromotoare ale cuplurilor galvanice (—) Sn/topitură/Fe, Cu, alamă (+), la temperatura de 325°C, se constată că staniul metalic este mai electronegativ în toate cele trei cupluri studiate, avînd, deci, rol de anod.

În asemenea condiții staniul se dizolvă în topitură și se depune la polul pozitiv (catod) chiar în absența unei surse exterioare de curent electric continuu, fapt constatat experimental. Aceste depuneri sînt lucioase și uniforme pe fier, cenușii și neuniforme pe cupru și cenușii și uniforme pe alamă (tabela 2).

2. Din măsurătorile privind variația rezistenței electrice în funcție de temperatură (între 250 și 325°C) primul cuplu (Fe) prezintă rezistența cea mai mică la 250°C, în timp ce cuplul al doilea (Cu) are rezistența cea mai mare, contrar așteptărilor, întrucît conductivitatea cuprului este superioară conductivității fierului. Acest lucru poate fi explicat prin diferența gradului de oxidabilitate al celor două metale la 250°C. Al treilea cuplu (alama) ocupă o situație intermediară.

3) Din diagramele din figurile 2, 3, și 4 rezultă că, la aceeași densitate de curent de 200 A/dm², se obține în timp de 10 s un strat de 24,50 μ Sn pe fier, 24 μ Sn pe alamă și 11,70 μ Sn pe cupru.

La mărirea considerabilă a densității de curent (la 300 A/dm²) grosimea stratului de Sn pe fier atinge 29,8 μ, în timp ce pe cupru grosimea staniului crește numai pînă la 14,3 μ. Aceasta înseamnă că se recomandă, în special pentru fier, utilizarea densităților mai mari de curent (aprox. 300 A/dm²).

La densități de curent mai mici, și anume 50 A/dm², atît pe cupru cît și pe alamă grosimea stratului de staniu atinge 5 μ în 10 s. În toate cazurile, dependența grosimii stratului de staniu depus este liniară în timp.

4. Din studiul de față se desprinde concluzia că procedeul de stanare electrolitică, utilizînd mediu de săruri topite, este realizabil și posibil.

Acest procedeu, în cazul aplicării pe scară industrială la stanarea benzilor şi sîrmelor, ar prezenta următoarele avantaje:

— obţinerea unui strat de staniu lucios sau cu luciu avansat;

— durată extrem de mică a operaţiei;

— excluderea operaţiei suplimentare de topire superficială finală a Sn.

— obţinerea unor depuneri uniforme, lipsite de porozitate, avînd aceeaşi stabilitate la coroziune ca şi acoperirile obţinute pe cale termică;

— utilizarea unor densităţi catodice neobişnuit de mari pentru procesele galvanice, şi anume peste 100 A/dm^2.

Întrucît se utilizează densităţi de curent foarte ridicate, procedeul este mult mai intensiv şi, deci, foarte economic în comparaţie cu procedeul de depunere electrolitică din soluţii apoase.

Aplicarea acestui procedeu în practică, într-o variantă îmbunătăţită (vezi partea a II-a), ar putea să ducă la economii substanţiale, întrucît se păstrează toate avantajele care au fost expuse.

Bibliografie

1. Bertorelle, E. Trattato din Galvanotecnica, Editore Ulrico Hoepl Milano, 1960, p. 654.
2. Vainer, Ea. V. şi Dăsoian, M. A. Tehnologhiia elektrohimiceskih prokrîtii, Maşghiz, Moscova—Leningrad, 1962, p. 247.
3. Tödt, F. Korrosion und Korrosionsschutz, 2 Auflage, Berlin, 1961, p. 575.
4. Vitkin, A. I. Tabla cositorită (trad. l. rusă), I.D.T., 1952, p. 27—45, 161; Beral, E. şi Zapan, M. Chimie anorganică, Ed. tehnică, Bucureşti, 1968, p. 531; C.A. 52, nr. 19—20, 1958, p. 16 915.
5. Atanasiu, I. A. şi Facsko, G. Electrochimie (Principii teoretice). Ed. tehnică, Bucureşti, 1958, p. 425.
6. Andrews, J. W. Patent U.S. 2598486, 1952.
7. * * * Electroplated coatings of tin, Brit. Standard, 1952, p. 1 872.
8. Praudetskaia, E. A. În: Zn. Prikl. Khim., **25**, 1952, p. 1 066.
9. Vaid, J. Rama Char, T. L. Current Sci (India), **21**, 1952, p. 310.
10. Gustin, J. P. În: Metallurgia ital, **46**, 1954, p. 54.
11. Vonada, E. Patent U.S. 2673836, 1954.
12. Discher, C. D. şi colab. În: J. Electrochem. Soc. **102**, 1955, p. 387, 617.
13. Angles, R. M. În: Ind. Finishing, **9**, 1955, p. 202—212.
14. Piontelli, R. În: Metallurgia ital. **47**, 1955, p. 204.
15. Lewis, W. R. În: Metallurgia ital., **47**, 1955, p. 210.
16. Lowenheim, F. Patent, U.S., 2737483, 1956.
17. Kochergin, V. P. şi colab. În: Zh. Prikl. Khim., **29**, 1956, p. 59; Kochergin, V. P. şi Kruglov, A. N. În: Zh. Fiz. Khim. **37**, nr. 8, 1963, p. 1 682.
18. Meibuhr, S. şi colab. În: J. Electrochem. Soc., **110**, 1963, p. 190.
19. Baimakov, Yu. V. şi Jurin, A. I. Elektroliz v ghidrometallurghii, Moscova, 1963, p. 270.
20. Metzger, W. şi Schultz, M. În: Galvanotechn. Oberflachenschutz, **5**, nr. 10, 1964, p. 219.
21. Kozawa, A. şi colab. În: Electrochem. Technol., **3**, nr. 5—6, 1965, p. 133.
22. Roger, W., Buck, III şi Leidheiser, H. jr. În: J. Electrochem., Soc., **112**, 1965, p. 243.
23. Bărbulescu, Fl. şi colab. În: Rev. Roumaine Chim., **10**, nr. 6, 1965, p. 491. Studii şi cercetări de Chimie, **13**, nr. 6, 1965, p. 503.
24. Ross, T. K. şi Firoiu, C. În: Electrochimica Acta, **8**, 1963, p. 877.
25. * * * Elektrohimia rasplavlennih solevîh i tverdîh elektrolitov. Akad. Nauk SSSR, Tp. Inst. Elektrohimii Sverdlovsk, 1961.
26. Murgulescu, I. G. şi Sternberg, S. Chimia fizică a electroliţilor, topiţi, Acad. R. P. Române, Bucureşti, **7**, nr. 43, 1963, p. 101. Galasiu, I. Studii şi cercetări de Chimie, **18**, nr. 1, 1970, p. 65.
27. Antipin, L. N. şi Vajenin, S. F. Elektrohimia rasplavlennîh solei, Moskva, 1964, p. 190.
28. Graves, A. D., Hills, G. J. şi Inman, D. Electrode Processes in Molten Salts, in Adv. in Electrochemistry and Electrochemical Engineering (Ed. P. Delahay şi Ch. W. Tobias), **4**, 1966, p. 117, 136, 149, 171.
29. Janz, G. J. şi Reeves, R. D. Molten Salt Electrolytes — Transport Properties, in Adv. in Electrochemistry and Electrochemical Engineering, (Ed. Ch. W. Tobias), nr. 5, 1967, p. 137.
30. Vitkin, A. I. Izv. A. N. SSSR, OTN, nr. 5, 1956.
31. Vitkin, A. I. şi Plotnikova, T. P. Dokl. Akad., Nauk. SSSR **120**, 1958, p. 588.
32. Vitkin, A. I. şi Delimarsky, Yu. K. Third International Congress on Metallic Corrosion (Extended Abstracts of Papers), Moscova, 16—25, mai 1966, p. 268.
33. Ripan, R. şi Ceţeanu, I. Chimia metalelor I, Ed. didactică şi pedagogică, Bucureşti, 1967, p. 420.
34. * * * Acoperiri galvanice (prescripţii, control calitativ), Ed. tehnică Bucureşti, 1961, p. 96.

• • SCURTE COMUNICĂRI • •

N. Vlahovici: **Măsurarea capacităţilor calorice la presiune constantă cu microcalorimetrul Calvet, folosind efectul Peltier**

Microcalorimetrul Calvet este un aparat destinat măsurării cantităţilor mici de căldură de ordinul mili- şi microwaţilor. Este construit dintr-un bloc masiv de metal bun conducător de căldură, dispus într-o incintă bine izolată termic. În interiorul acestui bloc, avînd forma unui cilindru terminat cu două trunchiuri de con, sînt practicate simetric faţă de axă deschideri circulare (2 sau 4, după model). Aceste deschideri conţin fiecare cîte un element calorimetric. Un element calorimetric (fig. 1) este format dintr-o baterie de termocupluri ce formează pile termoelectrice. Pila termoelectrică leagă radial termic şi mecanic blocul cu un vas cilindric numit celulă de aproximativ 10 cm înălţime şi 2 cm diametru. În interiorul celulei se dezvoltă cantitatea de căldură de măsurat.

Blocul are rolul de a păstra uniformă temperatura la capetele termocuplurilor în contact cu el (suduri exterioare).

Ansamblul de termocupluri are două roluri:

— de a conduce căldura de la celule la bloc (şi invers), proporţional cu diferenţa de temperatură ce există în fiecare moment între sudurile interioare (în contact cu celula) şi cele exterioare (în contact cu blocul);

— de a furniza o forţă electromotoare proporţională cu această diferenţă de

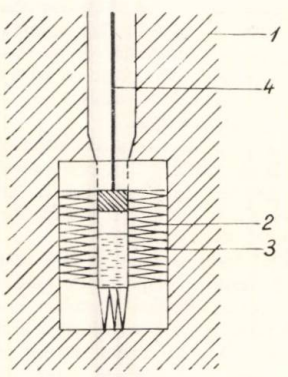


Fig. 1. Element microcalorimetric:
1 — bloc; *2* — pilă termoelectrică; *3* — celulă; *4* — tijă pentru legătură cu exteriorul.

temperatură, deci cu debitul de căldură ce trece prin el.

Astfel, această forţă electromotoare este în fiecare moment reprezentativă pentru schimburile între celulă şi exterior şi proporţională cu acestea.

Termocuplurile în număr de 496 sînt confecţionate din cromel-constantan. Acestea sînt grupate în două pile termoelectrice ce se întrepătrund, astfel:

— 124 formează pila mică;

— 372 formează pila mijlocie.

Un comutator exterior permite înserierea lor, obţinîndu-se pila mare din toate cele 496 de termocupluri.

Esenţială pentru buna funcţionare a aparatului este menţinerea constantă a temperaturii blocului. În acest scop, aparatul este prevăzut cu un regulator de temperatură RT-64 ce asigură o reglare a temperaturii în intervalul 0—200°C (pentru modelul-standard) cu o precizie mai bună de 0,1°C. Pentru o bună stabilitate a liniei de zero această precizie la reglarea temperaturii nu este suficientă, de aceea se leagă în opoziţie două elemente microcalorimetrice identice.

Astfel, una din celule, celula-martor, serveşte numai pentru compensare; cantităţile de căldură de măsurat se dezvoltă în celula de lucru.

Forţa electromotrice dată de pilele termoelectrice este de ordinul microvolţilor, de aceea se amplifică cu un amplificator galvanometric „Amplispot", legat la un galvanometru cu urmărire a spotului „Graphispot".

Una din măsurătorile simple ce se pot efectua la microcalorimetru este determi-

narea căldurii specifice sau a capacității calorice.

Prin definiție [1], capacitatea calorică este egală cu variația δQ a cantității de căldură Q a sistemului la o variație mică dT a temperaturii T:

$$c = \frac{\delta Q}{dT} \qquad (1)$$

Se mai definește capacitatea calorică medie în intervalul T_1—T_2;

$$c_{T_1-T_2} = \frac{1}{T_1 - T_2} \int_{T_1}^{T_2} c\,dT \qquad (2)$$

Desigur valorile obținute prin (1) diferă de cele obținute prin (2).

Variațiile de temperatură ce pot avea loc în microcalorimetru sînt mici, astfel că pe această cale se determină capacitățile date de (1). Presiunea în celule rămîne cea atmosferică.

Pentru executarea acestui gen de măsurători, E. C a l v e t propune [2], [3] celule speciale, echipate fiecare cu cîte o rezistență pe peretele lateral, destinată încălzirii probei prin efect Joule.

Aplicînd la capetele rezistenței o diferență de potențial constantă, se obține după un timp un regim staționar ce prezintă caracteristicile:

— temperatură uniformă în interiorul celulei, sistemul de încălzire fiind aplicat pe peretele lateral;

— temperatura de echilibru aceeași (la același curent prin rezistență), indiferent de conținutul celulei.

Dacă, de exemplu, în fiecare din cele două celule în montaj diferențial se află aceeași masă m de apă și, respectiv, de substanță de studiat, la îndepărtarea diferenței de potențial de la capetele rezistențelor, se cedează o cantitate de căldură ce apare la sistemul de înregistrare egală cu:

$$\delta Q = (m - mc + a)\,dT \qquad (3)$$

c fiind capacitatea calorică de măsurat, iar a — capacitatea calorică aparentă a sistemului de măsură. (Capacitatea calorică a apei s-a luat egală cu unitatea). Întrucît microcalorimetrul măsoară debitul de căldură, δQ este proporțională cu aria curbei de revenire la linia de zero (fig. 2).

Întrucît, în afară de c, sînt necunoscute și a și dT, mai este nevoie de două ecuații de forma (3). Se pot obține din răcirea celulelor goale:

$$\delta Q' = a\,dT \qquad (4)$$

și modificînd la m' masa apei din celula cu apă:

$$\delta Q'' = (m' - mc + a)\,dT \qquad (5)$$

Avînd $\delta Q = KA_1$, $\delta Q' = KA$, $\delta Q'' = KA_2$; A, A_1, A_2 fiind ariile curbelor respective, K — constanta de proporționalitate, se obține:

$$c = 1 - \frac{m_1 - m}{m} \cdot \frac{A_1 - A}{A_2 - A_1} \qquad (6)$$

Întrucît cele două celule echipate cu rezistențe trebuie să fie simetrice din mai multe puncte de vedere, sînt dificil de confecționat, de aceea pare avantajos de a aplica,

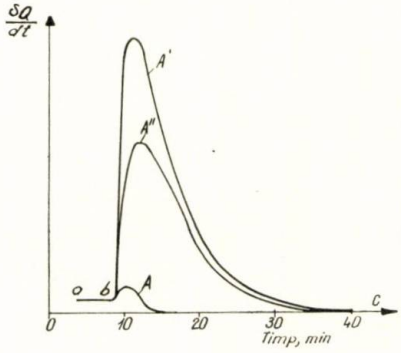


Fig. 2. Curbe de răcire:

Oc — linia de zero; *ab* — stabilirea echilibrului termic; *b* — îndepărtarea încălzirii prin efect Peltier.

în locul efectului Joule, efectul Peltier. Se reamintește că efectul Peltier constă din următoarele: aplicînd la capetele unui termocuplu o diferență de potențial, se obține la suduri o variație de temperatură proporțională cu intensitatea curentului ce trece prin termocuplu.

În cazul aplicării efectului Peltier, celulele sînt cele obișnuite și sînt confecționate relativ identice: 0,2% abatere în greutate. De asemenea, pilele sînt confecționate pe cît posibil identice.

Efectuînd înregistrarea pe pila mică, pila mijlocie rămîne disponibilă pentru aplicarea efectului Peltier. Rezultatele prezentate în continuare s-au obținut pentru un curent de 2,5 mA, curent stabilit pentru a obține curbe suficient de mari pentru ca aria să se poată măsura cu suficientă precizie.

În mod analog ca la obținerea ecuațiilor (3), (4), (5) s-a procedat la obținerea unor ecuații simplificate:

$$a\,dT = KA \qquad (3')$$

$$(m_1 + a)\,dT = KA' \qquad (4')$$

$$(m_1 - m_2 c + a)\,dT = KA'' \qquad (5')$$

din care:

$$c = \frac{m_1}{A' - A} \cdot \frac{A' - A''}{m_2} \qquad (6')$$

Se observă că m_1, A', A se păstrează pentru o serie de determinări.

Valorile capacităților calorice astfel obținute pentru cîteva substanțe la 298°K sînt date în tabela 1, comparativ cu datele din literatură [1, 4].

Eroarea determinării este legată de precizia măsurării ariilor ce a fost între 1 și 2%.

De asemenea, prezintă importanță stabilirea curentului ce trece prin pilă exact la aceeași valoare, lucru ce s-a avut în vedere în tot timpul efectuării determinărilor.

Făcînd media pe un număr nu prea mare de determinări, se poate conta pe o precizie de 1% a valorilor capacităților calorice obținute.

Temperatura la care se face determinarea se poate alege de la temperatura camerei pînă în apropierea punctului de fierbere al apei, în cazul cînd se folosește apa ca referință. Folosind o altă substanță cu o capacitate calorică cunoscută la temperaturile respective, se poate extinde domeniul de măsură pînă la 200°C.

Tabela 1

Substanța	*Cp* cal/g. grd măsurat	*Cp* cal/g.grd din tabele, T = 293°K
Benzen	0,418	0,414 [1,4]
Toluen	0,405	0,405 [1]
Orto-secundar butil-fenol	0,482	—
ZrO_2	0,108 *	0,104 [4]

* Valoare ce variază în funcție de structură.

1. K a r a p e t i a n t, N. H. Termodinamica chimică, Gosthimizdat, Moscova, 1953.
2. C a l v e t E., P r a t, H. Tratat de microcalorimetrie, Masson & Edit., Paris, 1956.
3. C a l v e t, E., P r a t, H. Progrese actuale ale microcalorimetriei, Dunod, Paris, 1958.
4. N e n i ț e s c u, C. D., I o a n, V. Manualul inginerului chimist, II, Ed. tehnică, 1952.

Maria Ionescu Bălcești

METODĂ ANALITICĂ PENTRU CALCULUL REFLUXULUI MINIM LA RECTIFICAREA AMESTECURILOR MULTICOMPONENTE

Refluxul minim extern este valoarea raportului molar între cantitățile de lichid introdus la vîrful coloanei și de distilat separat la vîrf care, redusă cu o cantitate infitezimală, face ca numărul de talere teoretice de echilibru necesare separării între componenții cheie propusă, să fie infinit de mare. În aceste condiții costul coloanei este infinit de mare și el, după cum la reflux total, numărul de talere teoretice este minim dar costurile de exploatare sînt infinit de mari.

Valoarea optimă a cifrei de reflux, care conduce la cheltuieli totale de exploatare minime ale agregatului coloană—utilaje anexă, se găsește între refluxul total și cel minim și pentru determinarea ei este necesară cunoașterea acestuia din urmă.

Metodele de determinare a refluxului minim au la bază ideea că, la număr de trepte de echilibru infinit de mare, în fiecare din zonele coloanei — concentrare și epuizare — există o zonă în care compozițiile și debitele fazelor și deci și temperatura sînt constante de la un taler la altul. Pentru a caracteriza aceste zone numite „zone de infinitudine" se vor utiliza indicii „C_∞" pentru partea de concentrare și „E_∞" pentru cea de epuizare.

Zonele „C_∞" și „E_∞" sînt situate între vîrful, respectiv baza coloanei și talerul de alimentare de care sînt mai apropiate sau mai depărtate în funcție de repartiția componenților din alimentare între distilatul D și rezidiul W.

Pentru o alimentare cu condiție termică și compoziție specificate, care se urmărește a fi separată la o anumită presiune prin tăiere între doi componenți cheie u și g, ușor și greu volatili, realizînd o performanță și distribuție prestabilite, există un reflux minim și două seturi de compoziții de faze x_∞ și y_∞ ale zonelor de infinitudine, unice.

Pentru separările în care toți componenții sînt distribuiți în ambele produse, zonele de infinitudine se găsesc adiacent situate cu talerul de alimentare f; separările de amestecuri binare sînt un caz particular al acestora. În acest caz $x_{C\infty} = x_{E\infty} = x_f$ și $y_{C\infty} = y_{E\infty} = y_f$

Pentru separările în care numai componenții cheie sînt distribuiți între D și W, caz frecvent întîlnit în separările din domeniul industriei chimice și petrochimice, în zona „C_∞" sînt prezenți numai acei componenți găsiți în D, adică u, g, și componenții mai ușor volatili decît u ($i = 1, \ldots u - 1$) și, în cazul componenților cheie neadiacenți ca volatilitate, componenții intermediari ($i = u + 1, \ldots, g, \ldots 1$).

În mod similar, în zona „E_∞" sînt prezenți în afara componenților cheie u și g, componenții mai greu volatili decît g ($i = g + 1, \ldots, r$) și componenții intermediari în cazul componenților cheie neadiacenți. Pentru clasa separărilor în care numai unii componenți sînt distribuiți, zonele de infinitudine se găsesc situate distanțate de talerul de alimentare cu numărul de talere necesar reducerii concentrațiilor componenților nedistribuiți din alimentare, care nu mai apar în aceste zone. Calculul riguros al compozițiilor fazelor în zonele de infinitudine se poate face aici procedînd din taler în taler plecînd de la cel de alimentare spre extremitățile coloanei și utilizînd bilanțurile de materiale pe componenți, bilanțul termic și relațiile de echilibru pe fiecare taler. Un asemenea calcul este cerut în special pentru separări deosebit de dificile și înaintate, pentru amestecuri neideale, cu componenți avînd călduri de vaporizare mult diferite, cînd considerarea volatilității relative medii α_{ug} constantă între cele două zone de infinitudine, ar introduce erori importante în calcul.

Un număr mare de separări industriale pot fi însă tratate cu suficientă precizie dacă se consideră volatilitățile relative constante la calculul refluxului minim, mai ales dacă se ține seama de faptul că acesta este numai limita inferioară a refluxului de lucru, care este cel care stă la baza dimensionării agregatului.

Acest considerent a făcut ca metodele prescurtate pentru calculul refluxului minim să fie cele mai frecvent aplicate; dintre acestea amintim metodele analitice ale lui Underwood [1] Brown-Martin [2], Colburn [3], Scheibel-Montrosse [4] și metodele grafice McCabe-Thiele și Ponchon-Savarit pentru amestecuri binare și Lessi [5] pentru amestecuri multicomponente.

Metoda Underwood corelează, utilizînd două relații analitice, pe de-o parte compoziția și condiția termică a alimentării cu un parametru, avînd valoarea între 1 și α_{ug} și, pe de alta, același parametru, compoziția distilatului și refluxul minim, ținînd seama de volatilitățile relative α_{ig}. Ecuațiile se pot rezolva prin încercări succesive și permit și stabilirea distribuției componenților care este verificată iterativ.

Metoda Colburn are la bază studiul unui număr însemnat de amestecuri multicomponente, în instalații la scări variate care a condus la stabilirea unei corelații empirice între concentrațiile componenților cheie și necheie în zonele C_∞ și E_∞ și volatilitățile relative, corelație care trebuie satisfăcută în condițiile de reflux minim.

Metoda Colburn dă rezultatele cele mai exacte și furnizează un criteriu deosebit de util pentru verificarea refluxului minim calculat.

Toate metodele analitice citate permit programarea pe calculatoare electronice numerice a calculului refluxului minim.

În cele ce urmează se prezintă o metodă analitică bazată pe ipoteza că numai componenții cheie sînt distribuiți între D și W, iar volatilitatea relativă în coloană și debitele fazelor, în zonele de concentrare și epuizare, sînt constante.

Indicii care desemnează mulțimea L a componenților mai ușor volatili decît cel cheie ușor și mulțimea H a componenților mai greu volatili decît cel cheie greu sînt, respectiv, l și h.

Debitele fazelor în zonele de infinitudine se scriu:

$$L_{C\infty} = l_{uC\infty} + l_{gC\infty} + \sum_{l=1}^{u-1} l_{lC\infty} \tag{1}$$

$$V_{C\infty} = v_{uC\infty} + v_{gC\infty} + \sum_{l=1}^{u-1} vl_{C\infty} \tag{2}$$

$$L_{E\infty} = l_{uE\infty} + l_{gE\infty} + \sum_{h=g+1}^{r} l_{hE\infty} \tag{3}$$

$$V_{E\infty} = v_{uE\infty} + v_{gE\infty} + \sum_{h=g+1}^{r} v_{hE\infty} \tag{4}$$

Bilanțurile de materiale globale pentru porțiunile de coloană situate deasupra zonei C_∞ și sub zona E_∞, ținînd seama de constanța debitelor de fază, se pot scrie:

$$L_{C\infty} + D = V_{C\infty} \tag{5}$$

$$L_{E\infty} = V_{E\infty} + W \tag{6}$$

Alimentarea F, compusă din fracțiunea lichidă F_L și cea de vapori F_V, se repartizează pe talerul de alimentare și, ca urmare:

$$L_{E\infty} = L_{C\infty} + F_L \tag{7}$$

$$V_{E\infty} = V_{C\infty} - F_V = L_{C\infty} + D - F_V \tag{8}$$

Starea termică a alimentării este caracterizată de parametrul q:

$$q = \frac{F_L}{F} \tag{9}$$

Refluxul minim, conform definiției, este egal cu raportul:

$$R_{min} = \frac{L_{C\infty}}{D} \tag{10}$$

Ecuațiile de bilanț de materiale (5), (6) scrise pentru componenții i și g, respectiv i și u, în care s-a ținut seama de constanța compozițiilor fazelor în zonele E_∞ C_∞, se pot scrie după transformări adecvate:

$$L_{C\infty}\, x_{i1C\infty} = l_{i1C\infty} = \frac{Dx_{i1D}}{(\alpha_{i1g} - 1) + \dfrac{\alpha_{i1g}\, Dx_{gD}}{l_{gC\infty}}}, (i_1 = 1, \ldots u) \tag{11}$$

$$L_{E\infty}\, x_{i2E\infty} = l_{i2E\infty} = \frac{\alpha_{ug}\, Wx_{i2w}}{(\alpha_{ug} - \alpha_{i2g}) + \dfrac{\alpha_{i2g}\, Wx_{uw}}{l_{uE\infty}}}, (i_2 = g \ldots r) \tag{12}$$

Pentru separări severe componentul g lipsește din D și componentul u lipsește din W, $x_{gD} = 0$ și $x_{uW} = 0$; ipoteza aceasta este acoperitoare pentru calculul refluxului minim. În acest caz relațiile (11) și (12) se pot scrie pentru componenții l și h:

$$L_{C\infty}\, x_{lC\infty} = l_{lC\infty} = \frac{Dx_{lD}}{\alpha_{lg} - 1} \tag{13}$$

$$L_{E\infty}\, x_{hE_\infty} = l_{hE\infty} = \frac{\alpha_{ug}\, Wx_{hw}}{\alpha_{ug} - \alpha_{hg}} \tag{14}$$

Ținînd seama de relațiile de bilanț pe componenți în zonele de infinitudine, în aceeași ipoteză, se pot scrie:

$$V_{C\infty}\, y_{lC\infty} = v_{lC\infty} = \frac{\alpha_{lg}\, Dx_{lD}}{\alpha_{lg} - 1} \tag{15}$$

$$V_{E\infty}\, y_{hE_\infty} = v_{hE_\infty} = \frac{\alpha_{hg} \cdot Wx_{hw}}{\alpha_{ug} - \alpha_{vg}} \tag{16}$$

În cele de mai jos se va presupune că distribuția componenților între D și W, compozițiile x_{iw}, x_{iD}, temperaturile la vîrful coloanei t_v și la baza ei, t_w, precum și compozițiile fracțiunilor F_V, F_L ale alimentării, x_{iF_L}, y_{iF_V}, au fost determinate în prealabil.

Volatilitățile relative medii, între t_v și t_w se consideră constante, stabilite ca medii geometrice.

Amestecul multicomponent este redus la un amestec binar al componenților cheie pentru care se notează:

$$x_{CR} = \frac{l_{uC\infty}}{l_{uC\infty} + lg_{E\infty}} \quad ; \quad y_{CR} = \frac{v_{uC\infty}}{v_{uC\infty} + v_{gC\infty}}$$

$$x_{ER} = \frac{l_{uE\infty}}{l_{uE\infty} + lg_{E\infty}} \quad ; \quad y_{ER} = \frac{v_{uE\infty}}{v_{uE\infty}\, v_{gE\infty}}$$

Pe diagrama x_R—y_R din figura 1, curba de echilibru K are ecuația:

$$y_R = \frac{\alpha_{ug}\, x_R}{1 - x_R\, (\alpha_{ug} - 1)} \tag{17}$$

Se notează cu x'_{CR}, y'_{CR} și x'_{ER}, y'_{ER} ordonatele intersecțiilor dreptelor de operație CC' și EE' cu curba K.

Ecuațiile dreptelor de operație sînt cele ale unor drepte trecînd prin punctele $x'_D = \dfrac{x_{uD}}{x_{uD} + x_{gD}} = y'_D$ și, respectiv, $x'_W = \dfrac{x_{uW}}{x_{uW} + x_{gW}} = y'_W$ și avînd pantele P_C, respectiv P_E.

Ecuația dreptei CC' este:

$$y_{CR} - x'_D = P_C\, (x_{CR} - x'_D) \tag{18}$$

Ecuația dreptei EE' este:

$$y_{ER} - x'_W = P_E\, (x_{ER} - x'_W) \tag{19}$$

Pantele celor două drepte, P_C și P_E sînt date de relațiile:

$$P_C = \frac{l_{uC\infty} + l_{gC\infty}}{v_{uC\infty} + v_{gC\infty}} = \frac{R_{min}\, D + \sum_{l=1}^{u-1} l_{lC\infty}}{D\, (R_{min} + 1) - \sum_{l=1}^{u-1} v_{lC\infty}} \tag{20}$$

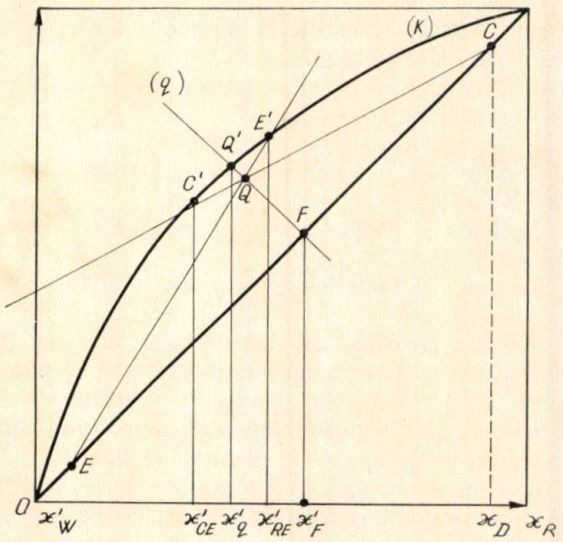


Fig. 1

$$P_E = \frac{l_{uE\infty} + l_{gE\infty}}{v_{uE\infty} + v_{gE\infty}} = \frac{R_{min}\, D + F_V - \sum_{h=g+1}^{r} l_{hE\infty}}{D(R_{min} + 1) - F_L - \sum_{h=g+1}^{r} v_{hE\infty}} \quad (21)$$

Linia q, definind starea termică a alimentării, trece prin punctul Q de intersecție al dreptelor CC' și EE' și prin punctul F, de coordonate $x'_F = \frac{x_{uF_L}}{x_{uFL} + x_{gFL}} = y'_F$ și are panta m_q, ecuația ei fiind:

$$y_R = x'_F = m_q (x_R - x'_E) \quad (22)$$

Panta m_q este dată de relația:

$$m_q = -\frac{F_L + \sum_{l=1}^{u-1} l_{lC\infty} - \sum_{h=g+1}^{r} l_{hE\infty}}{F_V - \sum_{l=1}^{u-1} v_{lC\infty} + \sum_{h=g+1}^{r} v_{hE\infty}} \quad (23)$$

Pentru separarea amestecului binar $u + g$ refluxul minim corespunde situației în care intersecția Q a dreptelor CC' și EE' (fig. 1) prin care trece și linia q, se găsește pe curba K, avînd abscisa x_q, (și Q se confundă cu Q').

În condițiile amestecului multicomponent redus la un amestec binar în diagrama x_R, y_R, intersecțiile C' și E' ale dreptelor de operație cu curba de echilibru se găsesc situate de o parte și de alta a punctului Q și se poate scrie condiția:

$$x'_{CR} \leqslant x_q \leqslant x'_{ER} \quad (24)$$

Pentru $O \ll q \ll 1$, adică alimentarea constituită din vapori saturați, parțial vaporizată sau lichid la punctul de fierbere, caz în care se încadrează un mare număr de condiții termice ale alimentării, se poate scrie folosind relațiile cunoscute, [1].

$$\frac{(l_{uC\infty} + l_{gE\infty})}{D} = \frac{1}{\alpha_{ug} - 1}\left\{ q\left[\frac{x_{uD}}{x_q} - \frac{\alpha_{ug}\, x_{gD}}{1 - x_q}\right] + (q-1)\left[\frac{\alpha_{ug}\, x_{uD}}{y_q} - \frac{x_{gD}}{1 - y_q}\right]\right\} \quad (25)$$

în care y_q se determină cu relația (17).

Valoarea estimativă a refluxului minim pentru amestecul multicomponent este:

$$(R_{min})_{ug} = \left[(l_{uC\infty} + l_{gE\infty}) + \sum_{l=1}^{u-1} l_{lC\infty}\right] \Big/ D \quad (26)$$

Se notează cu p valoarea raportului

$$p = \frac{x_{uC\infty} \cdot x_{gE\infty}}{x_{gC\infty} \cdot x_{uE\infty}} = \frac{x'_{CR}(1 - x'_{ER})}{x'_{ER}(1 - x'_{CR})} \quad (27)$$

Conform criteriului lui Colburn, la reflux minim trebuie îndeplinită condiția:

$$p = \psi'$$

unde:

$$\psi' = \left[1 - \sum_{h=g+1}^{r} (C_{mh} \cdot \alpha h_g \cdot x_{hE\infty})\right]\left[1 - \sum_{l=1}^{u-1} C_{nl}\, x_{lC\infty}\right] \quad (28)$$

Ținînd seama de relațiile (13) și (14) se poate scrie:

$$\psi' = \left[1 - \frac{\alpha_{ug}\, W}{DR_{min} + F_L} \sum_{h=g+1}^{r} \frac{C_{mh}\, \alpha_{hg}\, x_{hw}}{(\alpha_{ug} - \alpha_{hg})}\right] \cdot \left[1 - \frac{1}{R_{min}} \sum_{l=1}^{u-1} \frac{C_{nl}\, x_{lD}}{(\alpha_{lg} - 1)}\right] \quad (29)$$

În relația (29) coeficienții empirici C_{nl} și C_{mh} depind de α_{lg}, α_{ug}, α_{hg}, prin corelațiile grafice ale lui Colburn; pentru ca acestea să poată fi programate pentru calculator este necesară aproximarea prin relații exponențiale a funcțiilor:

$$C_{nl} = f_1\left[\frac{(\alpha_{ug} - 1)\,\alpha_{ug}}{\alpha_{lg}}\right] = f_1(z_l)$$

$$C_{mh} = f_2[(\alpha_{ug} - 1)\,\alpha_{hg}] = f_2(z_h)$$

Relațiile (30) a ÷ (30) d aproximează funcțiile f_1 și f_2 pentru cîte două intervale ale valorilor lui z, cu suficientă precizie:

pentru $0{,}08 < z_h < 0{,}5$:

$$\log C_{mh} = 1{,}23073 - \frac{3{,}12503}{3{,}01568 + \log z_h} \quad (30\text{ a})$$

pentru $0{,}5 < z_h < 4$:

$$\log C_{mh} = 0{,}50911 - \frac{0{,}54566}{1{,}57000 + \log z_h} \quad (30\text{ b})$$

pentru $0{,}04 < z_l < 0{,}6$:

$$\log C_{nl} = 0{,}00784 - 0{,}008846 \log z_l - 0{,}55798 (\log z_h)^2 \quad (30\text{ c})$$

pentru $0{,}6 < z_l < 4$:

$$\log C_{nl} = 0{,}43338 - \frac{0{,}70291}{1{,}84393 + \log z_l} \quad (30\text{ d})$$

În cazul în care $p > \psi'$, R_{min} trebuie luat mai mare decît cel inițial estimat; dacă $p < \psi'$, R_{min} inițial trebuie micșorat.

Se prezintă, recapitulativ, succesiunea calculelor în metoda propusă, considerînd ca fiind cunoscute datele privind repartiția componenților, condițiile de temperatură și presiune din coloană, starea

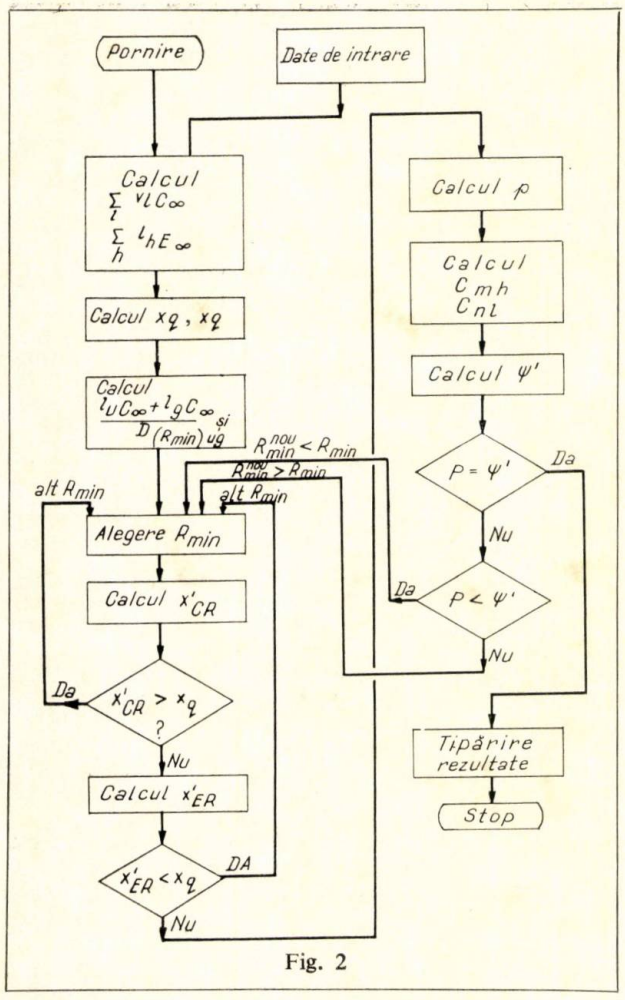


Fig. 2

termică a alimentării și volatilitățile relative medii ale componenților raportate la componentul-cheie greu volatil.

1. Cu ajutorul relațiilor (13) și (16) se calculează mărimile l_{lC_∞} și v_{hE_∞} care permit calculul sumelor:

$$\sum_{l=1}^{u-1} v_{lC^\infty} = \sum_{l=1}^{u-1} l_{lC_\infty} + \sum_{l=1}^{u-1} Dx_{lD}$$

$$\sum_{h=g+1}^{r} l_{hE\infty} = \sum_{h=g+1}^{r} v_{hE\infty} + \sum_{h=g+1}^{r} Wx_{hw}$$

2. Relația (23) permite calculul pantei m_q. Intersectarea ecuației (22) a liniei q cu curba de echilibru K, de ecuație (17), duce la obținerea ordonatelor x_q, y_q.

3. Relația (25) furnizează valoarea $\dfrac{(l_{uC\infty} + l_{gC\infty})}{D}$ și cu relația (26) se determină $(R_{min})_{ug}$.

4. Se alege $R_{min} \geqslant (R_{min})_{ug}$ în prima încercare. De notat că limitele între care variază R_{min} real se situează între cele ce corespund cazurilor $x'_{CR} = x_q$ și $x'_{ER} = x_q$.

5. Se calculează abscisele x'_{CR} și x'_{ER}, respectiv ale intersecțiilor dreptei CC' (ecuația 18), cu curba K (ecuația 17) și EE' (ecuația 19), cu curba K (ecuația 17):

— dacă $x'_{CR} > x_q$ se revine la punctul 4, alegînd reflux minim mărit;

— dacă $x'_{CR} < x_q$ se verifică dacă $x'_{ER} > x_q$ și, în caz contrar, se revine la punctul 4, alegînd un reflux minim mai mare.

6. Se calculează p cu relația (27) folosind x'_{CR}, x'_{ER} stabilite ca la pct. 5.

7. Se calculează C_{mh}, C_{nh} și ψ':

dacă $p = \psi' \pm \varepsilon$, ($\varepsilon$ = eroare admisă), calculul este încheiat;

dacă $p < \psi'$ trebuie ales un nou reflux minim, mai mic;

dacă $p > \psi'$ trebuie ales un nou reflux minim, mai mare.

Metoda propusă, așa cum rezultă din cele prezentate, are caracter iterativ și se pretează la programarea pe un calculator electronic numeric.

Schema-bloc pentru elaborarea modelului matematic și a programului se prezintă în figura 2.

În continuare se prezintă un exemplu de calcul din care rezultă modul concret de aplicare a metodei.

Din aplicațiile efectuate rezultă că metoda analitică propusă se pretează la calculul atît manual, cît și cu calculator al refluxului minim și prezintă precizie comparabilă cu a metodelor cunoscute citate ca bibliografie.

Exemplu de calcul

Se propune stabilirea refluxului minim la separarea amestecului de alimentare cu compoziția dată în tabela 1, avînd drept componente cheie *n*-butanul și *i*-pentanul. Se cere determinarea refluxului minim în cazul presiunii de lucru de 8,3 ata; alimentarea este lichid la punctul de fierbere.

Temperatura la vîrful coloanei: 73°C; temperatura la baza coloanei 112°C.

Datele de bază ale problemei sînt conținute in tabela 1:

Tabela 1

Component	Alimentare, kmoli/h F	x_F	Distilat, kmoli/h D	x_D	Rezidiu kmoli/h W	x_W	$\alpha_{ug\ med}$
C_3	5	0,05	4,996	0,102	0,004	0,007	4,86
iC_4	15	0,15	14,600	0,299	0,400		2,56
nC_4 (u)	25	0,25	22,600	0,462	2,400	0,047	1,99
iC_5 (g)	20	0,2	3,570	0,073	16,430	0,322	1
nC_5	35	0,35	3,160	0,064	31,840	0,624	0,853
	100	1,00	48,926	1,000	51,074	1,000	

Aceeași problemă, rezolvată prin metoda Underwood conduce la $R_m = 0{,}9426$, [6].

Încercarea 1

1. $$l_{C_3C\infty} = \frac{4{,}996}{4{,}86 - 1} = 1{,}2943$$

$$l_{iC_4C\infty} = \frac{14{,}6}{2{,}56 - 1} = 9{,}3590$$

$$\sum_l l_{lC\infty} = 10{,}6533$$

$$v_{nC_5E\infty} = \frac{0{,}853 \cdot 31{,}84}{1{,}99 - 0{,}853} = 23{,}887$$

$$\sum_h v_{hE\infty} = 23{,}887$$

$$\sum_l v_{lC\infty} = \sum_l l_{lC\infty} + \sum_l Dx_{lD} = 30{,}2493$$

$$\sum_h l_{hE\infty} = \sum_h v_{hE\infty} + \sum_h Wx_{hw} = 55{,}727$$

2. $$m_q = -\frac{100 + 10{,}6533 - 55{,}727}{-30{,}2493 + 23{,}887} = 8{,}633$$

$$x'_F = \frac{0{,}25}{0{,}45} = 0{,}5555$$

Abscisa x_q este rădăcina situată între 0 şi 1 a ecuaţiei:

$$8{,}5467\ x^2 + 2{,}445\ x - 4{,}2405 = 0$$

$$x = 0{,}5757$$

3. $$\frac{l_{uC\infty} + l_{yC\infty}}{D} = \frac{1}{0{,}99}\left[\frac{0{,}462}{0{,}5757} - \frac{1{,}99 \cdot 0{,}073}{0{,}4243}\right] = 0{,}464733$$

$$R_m = 0{,}46473 + \frac{10{,}6533}{48{,}926} = 0{,}68215$$

4. Se alege $R_m = 0{,}9426$

5. $$P_C = \frac{0{,}9426 \cdot 48{,}926 - 10{,}6533}{1{,}9426 \cdot 48{,}926 - 30{,}2493} = 0{,}5473$$

$$P_E = \frac{0{,}9426 \cdot 48{,}926 + 100 - 55{,}727}{1{,}9246 \cdot 48{,}926 - 23{,}887} = 1{,}2703$$

$$x'_D = 0{,}8636$$

$$x'_W = 0{,}1275$$

Abscisa x'_{CR} este rădăcina pozitivă situată între 0 şi 1 a ecuaţiei:

$$0{,}54183\ x^2 - 1{,}0557\ x + 0{,}391 = 0$$

$$x'_{CR} = 0{,}4973$$

Abscisa x'_{ER} este rădăcina pozitivă situată între 0 şi 1 a ecuaţiei:

$$1{,}2576\ x^2 - 0{,}7538\ x - 0{,}0345 = 0$$

$$x'_{ER} = 0{,}6421$$

6. $$p = \frac{\frac{0{,}4973}{0{,}5027}}{\frac{0{,}6421}{0{,}3579}} = 0{,}5514$$

7. Calculul lui ψ'

$C_{nC_3} = 0{,}905$, pentru $z_{C_3} = 0{,}4054$

$C_{niC_4} = 1{,}065$, pentru $z_{iC_4} = 0{,}77$

$C_{miC_5} = 1{,}393$, pentru $z_{nC_5} = 0{,}84447$

$$\psi' = \left[1 - \frac{1{,}99 \cdot 51{,}074}{146{,}11}\left(\frac{(0{,}853 \cdot 0{,}624 \cdot 1{,}393)}{1{,}99 - 0{,}853}\right)\right] \times$$

$$\times\left[1 - \frac{1}{0{,}9426}\left(\frac{0{,}905 \cdot 0{,}102}{3{,}86} + \frac{0{,}299 \cdot 1{,}065}{1{,}56}\right)\right] = 0{,}4142$$

Deoarece $\psi' < p$ trebuie mărit R_{min}.

Încercarea a 2-a

Se alege $R_{min} = 1{,}05$
Se obţin următoarele valori:

$P_C = 0{,}5813$

$P_E = 1{,}2517$

$x'_{CR} = 0{,}46$

$x'_{ER} = 0{,}66$

$p = 0{,}4377$

$\psi' = 0{,}44$

În acest caz p este apropiat de ψ' şi, deci, cifra de reflux minimă este 1,05.

Notaţii

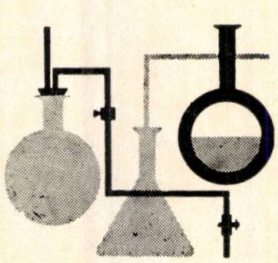
L, V.	— debite molare ale fazelor lichid, vapori;
l, v.	— debite molare individuale pe componenţi ale fazelor lichid, vapori;
x_{iD}, x_{iW}, x_{iF}	— concentraţii ale produselor D, W şi ale alimentării F;
D, W	— debite molare de produse: distilat şi reziduu;
α_{ig}	— volatilităţile relative medii ale componenţilor i;
x, y	— fracţii molare ale fazei lichid şi vapori;
F	— debit molar de alimentare globală;
F_V, F_L	— debite molare ale fracţiunilor de vapori şi lichid din alimentare;
P_C, P_E, m_q	— pantele liniilor CC', EE' şi q;

Indicii se referă la:

F	— alimentarea globală;
F_L, F_V	— fazele lichid şi vapori din ameestcul de alimentare;
R	— amestecul multiplu redus la unul binar;
$C\infty$, $E\infty$	— zonele de infinitudine din partea de concentrare, respectiv de epuizare;
q	— mărimi referitoare la linia q;
u, g;	— component cheie uşor şi greu volatil;
l, h	— componenţi mai uşori ca u, respectiv mai grei ca g;
r,	— numărul total de componenţi (şi componentul cel mai greu);
i	— un component oarecare din sistem.

Bibliografie

1. Underwood, A. J. V. În: Chem. Eng. Progress, **44**, 1948, p. 603.
2. Brown, G., Martin, Z. H. În: Trans. A. I. Ch. E., **35**, 1939, p. 679.
3. Colburn, A. P., În: Trans. A. I. Ch. E., **37**, 1941, p. 805.
4. Scheibel, E. G., Montross, C. F., În: Ind., Eng. Chem. **38**, 1946, p. 268.
5. Lessi, A., Pet. Ref. **45**, 1966, p. 3.173.
6. Smith, B. D. Design of Equillibrium Stage Processes Mc Graw-Hill Book N.Y. 1963.



ŞTIRI DIN ÎNTREPRINDERI

Pe platforma industrială a uzinei chimice — Valea Călugărească

Pe platforma industrială a uzinei chimice — Valea Călugărească a început construcţia celei de-a doua instalaţii de superfosfaţi. În acelaşi timp, au intrat într-un amplu proces de refacere şi modernizare secţiile pentru producerea acidului sulfuric şi a acidului fosforic, care îşi vor dubla capacităţile. Vor fi modernizate, de asemenea, transportul de materiale şi materii prime, alimentarea cu energie electrică şi termică, instalaţiile pentru alimentare cu apă industrială. Întregul flux tehnologic se reorganizează pe baze ştiinţifice.

După încheierea tuturor acestor lucrări, uzina va produce de trei ori mai mult decît în prezent.

Pe baza cercetărilor proprii, în uzină se desfăşoară cu succes un plan de îmbunătăţire a tehnologiilor şi reducere a consumurilor specifice, comparabile cu cele mai moderne instalaţii cunoscute.

Se dezvoltă Combinatul chimic — Făgăraş

La Combinatul chimic—Făgăraş din cadrul Centralei industriale de îngrăşăminte chimice — Făgăraş, se obţin succese însemnate pe calea obţinerii de noi sortimente şi a îmbunătăţirii calităţii produselor existente. Astfel, a fost obţinut un sistem original de eliminare a tendinţei de aglomerare la azotatul de amoniu. Montarea unor instalaţii noi şi perfecţionarea unora dintre cele existente, introducerea unui antiaglomerant, descoperit şi experimentat de specialiştii combinatului, vor duce în anul 1970 la o îmbunătăţire simţitoare a calităţii azotatului de amoniu. În anul viitor, 80% din producţia realizată de azotat de amoniu se va prezenta fără nici o tendinţă de aglomerare.

O preocupare permanentă a combinatului o constituie lărgirea gamei de produse noi, printre care reperele din materiale plastice, necesare diferitelor sectoare industriale. În ultima vreme, la cele peste 160 de repere realizate de uzină, s-a adăugat un nou produs, lagăr din bachelită de greutate mare (30 kg) necesare Combinatului siderurgic de la Galaţi, care înlocuieşte 120 kg metale neferoase şi asigură o exploatare mai uşoară a agregatelor.

În continuare, pe această linie se lucrează la asimilarea unui număr mare de repere pentru autoturismul « DACIA », fabricat în ţară.

În anul 1970, Combinatul de la Făgăraş va dezvolta, în continuare, capacitatea de producţie a fabricii de fenol care va creşte cu 25%. Printre alte lucrări, vor fi puse în funcţiune trei retorte de topire alcalină. Această fabrică, în 1970, va funcţiona cu o capacitate dublă faţă de prevederile proiectelor iniţiale.

Pentru prima dată în ţară — alchilamine

Prima instalaţie din ţară de alchilamine se construieşte, în prezent, la Uzina chimică din cadrul Grupului industrial de petrochimie — Borzeşti.

Se vor produce şapte sortimente de alchilamine care vor fi folosite ca materii prime pentru fabricarea insecticidelor, stabilizatori în industria chimică organică ş.a.

Capacitatea de producţie a alchilaminelor va asigura necesarul ţării, eliminînd importul făcut pînă în prezent.

Un nou fungicid

Pe linia dezvoltării gamei de produse noi, o nouă instalaţie se va adăuga celor existente la Uzina chimică din cadrul Grupului industrial de petrochimie — Borzeşti. Este vorba despre instalaţia de acetat fenilmercuric, fungicid folosit la combaterea mălurii grîului.

Spre deosebire de granodinul, utilizat pînă în prezent, noul fungicid este mai puţin toxic pentru om şi va găsi o apreciabilă folosinţă în sectorul agricol.

Proiectul instalaţiei a fost efectuat în colaborare cu IPROCHIM (Institutul de proiectări chimice) şi realizat cu utilaje din ţară. Noul produs poate fi utilizat şi ca intermediar în diferite sinteze organice.

La Fabrica de antibiotice — Iaşi noi peniciline de semisinteză

La scurt timp după realizarea, pentru prima dată în ţară a penicilinei de semisinteză, colectivul de muncitori, tehnicieni şi ingineri de la Fabrica de antibiotice a trecut la producţia în serie a încă trei peniciline de semisinteză.

Au fost realizate oxacilina, cloxacilina şi ampicilina. Semnificativ este faptul că aceste noi produse care prezintă avantaje substanţiale faţă de penicilină, s-au realizat cu instalaţiile existente la care s-au adus completări şi îmbunătăţiri cu mijloace proprii de către colectivul fabricii.

Printre alte produse noi, fabrica de la Iaşi a mai realizat şi o serie de unguente, ca: antireumatic, locacorten tarr, vioform etc.

Rezultate remarcabile prin aplicarea metodei drumului critic

În colaborare cu Centrul de calcul economic şi cibernetică economică din Bucureşti şi utilizînd calculatorul electronic al Direcţiei Centrale de Statistică din Bucureşti, Combinatul petrochimic — Ploieşti a aplicat metoda A.D.C. (analiza drumului critic) la revizia generală a fabricii de olefine.

Proiectul întocmit a prevăzut o procedură unică pentru toate tipurile de revizie, a simplificat considerabil documentele, precum şi circuitul informaţional şi a introdus o metodă eficientă de programare.

Aplicarea acestei metode a dus la rezultate remarcabile în ceea ce priveşte perfecţionarea programării şi mărirea producţiei, concretizate în următoarele efecte: reducerea duratei reviziilor generale cu cîte trei zile, reducere în urma căreia s-a obţinut o producţie suplimentară de polietilenă, rezultînd un beneficiu suplimentar de 1 822 500 lei; posibilitatea desfăşurării cu un înalt grad de precizie a activităţii de programare a lucrărilor de revizie ; urmărirea eficientă a lucrărilor; folosirea unui program util prin transcrierea şi prelucrarea informaţiilor.

Pentru anul 1970, folosind aceeaşi colaborare, combinatul va utiliza metoda A.D.C. pentru aplicarea în continuare la secţia olefine şi extinderea metodei la instalaţia fenol-acetonă. Trecerea la elaborarea unui grafic general coordonator al reviziilor pe combinat şi coordonarea relaţiilor cu furnizorii folosind aceeaşi metodă, sînt prevăzute pentru anul 1971.

✦✦✦

S. Raşeev, I. Buricatu şi R. Domneşteanu

Caracterizarea curgerii prin reactoare catalitice eterogene şi utilizarea în acest scop a maşinilor electronice de calcul

În proiectarea şi realizarea unui reactor se urmăreşte îndeplinirea cît mai exactă a cerinţelor tehnologice impuse. Totuşi, în decursul funcţionării pot apărea factori care influenţează modul de curgere a fluidului prin reactor; formarea de canale preferenţiale de curgere, sau apariţia unor zone în care fluidul stagnează poate duce la înrăutăţirea performanţelor procesului. Astfel, devine necesară cunoaşterea comportării reale a reactorului comparativ cu aceea impusă, prin determinarea modului de curgere a fluidului, pentru a se putea opera modificări care să amelioreze comportarea, apropiind-o de aceea impusă prin proiect.

Fiind însă imposibil de a urmări fiecare particulă a fluidului de-a lungul drumului ei prin reactor, se recurge la urmărirea unei cantităţi mult mai mici de fluid, denumită trasor, marcată într-un anumit mod legat de posibilităţile de detecţie şi, care, prin miscibilitatea sa perfectă cu fluidul principal, poate caracteriza curgerea acestuia. Astfel, toate legile stabilite pentru trasor pot fi extinse pentru tot fluidul care traversează reactorul. Această metodă, în care se urmăreşte distribuţia timpilor de staţionare în interiorul reactorului prin introducerea unui impuls de trasor în fluxul care intră şi prin urmărirea modificării formei sale în urma traversării aparatului, se numeşte metoda impuls-răspuns [1, 2]. Forma impulsului poate fi foarte diferită — semnal de formă treaptă, dreptunghiulară, sinusoidală (ciclică) sau de o formă oarecare.

Toate calculele din lucrarea de faţă privind obţinerea funcţiilor care caracterizează curgerea, pleacă de la presupunerea că introducerea trasorului a fost efectuată dintr-o dată, după o formă dreptunghiulară cu lungimea tinzînd către zero, cu o formă cît mai apropiată de aceea a funcţiei δ ($t = 0$) a lui Dirac — un impuls de mărime unitară care apare la timpul $t = 0$ şi este nul în orice alt moment.

Pentru ca funcţiile de răspuns să reprezinte numai comportarea reactorului, pentru a nu interveni dispersiile care apar în conductele de acces la reactor, este foarte important ca locul de introducere a trasorului să fie cît mai aproape de intrarea în reactor, iar locul de detecţie să fie cît mai aproape de ieşire.

Alegerea trasorului se face în funcţie de posibilitatea de detecţie şi respectînd condiţiile de miscibilitate perfectă în faza care traversează reactorul şi de nereactivitate pentru a nu dispărea prin adsorbţie sau reacţie.

În ceea ce priveşte detectorul de trasor, acesta trebuie să fie sensibil, să aibă o viteză de răspuns suficient de mare şi o stabilitate foarte mare în timp a liniei de zero. Detecţia se poate efectua urmărind proprietatea specifică a trasorului (prin conductometrie, conductibilitate termică, colorimetrie etc.).

Datorită dispersiei care apare în urma amestecării în timpul curgerii, impulsul de trasor îşi modifică forma după introducerea în reactor, cu atît mai mult cu cît dispersia în reactor este mai mare. Astfel, curba de variaţie în timp a concentraţiei trasorului la ieşire $C(t)$ devine aplatisată, în comparaţie cu impulsul iniţial (fig. 1).

După un timp suficient de lung pentru ca trasorul să părăsească vasul, suprafaţa de sub curba $C = C(t)$ este egală cu cantitatea de trasor introdusă, Q:

$$\int_0^\infty C(t)\,dt = Q.$$

Împărţind cu Q se obţine:

$$\frac{1}{Q}\int_0^\infty C(t)\cdot dt = \int_0^\infty \frac{C(t)}{Q}\,dt = \int_0^\infty E(t)\cdot dt = 1 \quad (1)$$

funcţia $E(t)$ fiind *funcţia de distribuţie a timpilor de staţionare a fluidului care părăseşte reactorul.*

Pentru compararea diferitelor tipuri de reactoare se introduce o variabilă adimensională θ, care măsoară timpul t scurs de la momentul introducerii trasorului pînă în momentul măsurării concentraţiei lui la ieşire, în funcţie de timpul mediu de staţionare $\bar{t}$:

$$\theta = \frac{t}{\bar{t}} \quad (2)$$

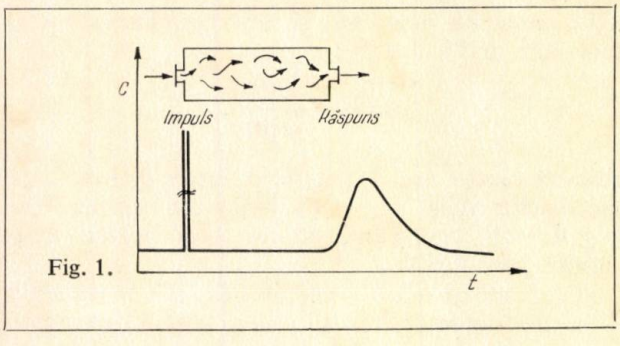


Fig. 1.

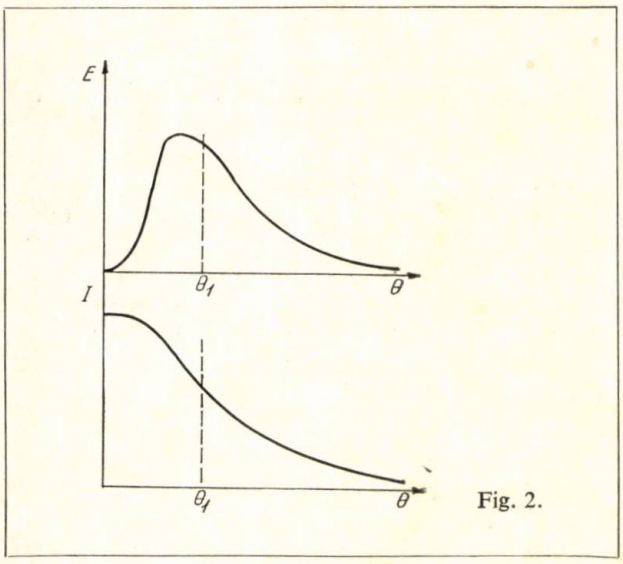


Fig. 2.

Diferențiind expresia (2) și introducînd-o în relația (1) de definire a lui $E(t)$ se obține:

$$\int_0^\infty E(t)\cdot\bar{t}\cdot d\theta = 1$$

Notînd $\bar{t}\cdot E(t) = E(\theta)$ rezultă:

$$\int_0^\infty E(\theta)\cdot d\theta = 1,$$

care are aceeași semnificație cu $E(t)$, fiind însă exprimată în unități adimensionale de timp.

Proprietățile funcției $E(\theta)$ sînt: suprafața de sub curbă are valoarea 1, iar o dreaptă $\theta = \theta_1$ (fig. 2) desparte aria totală în două arii legate prin relația:

$$\int_0^{\theta_1} E(\theta)\cdot d\theta + \int_{\theta_1}^\infty E(\theta)\cdot d\theta = 1$$

în care primul termen reprezintă fracția de trasor care părăsește reactorul într-un timp mai scurt decît θ_1, iar al doilea termen — fracția de trasor care părăsește reactorul într-un timp mai mare decît θ_1. Diferența:

$$1 - \int_0^{\theta_1} E(\theta)\cdot d\theta$$

fracția de trasor care a stat în reactor un timp mai scurt decît θ_1, reprezintă funcția $I(\theta)$, *funcția de distribuție a timpilor de staționare a fluidului în interiorul reactorului* și are ca proprietate principală valoarea unitară a ariei de sub curbă (fig. 2).

Naor și Shinnar [3] au introdus o funcție $\lambda(\theta)$, denumită intensitate și care reprezintă raportul funcțiilor $E(\theta)$ și $I(\theta)$:

$$\lambda(\theta) = \frac{E(\theta)}{I(\theta)}.$$

Această funcție are ca sens fizic fracția de substanță din reactor avînd timpul de staționare cuprins între θ și $\theta + d\theta$, care părăsește reactorul într-un timp cuprins între θ și $\theta + d\theta$.

Din forma și valorile funcțiilor E, I și λ de variabilă θ, se pot obține informații despre modul de curgere a fluidului în reactor, despre existența unor zone moarte sau a unor zone de curgere cu ocolire [4].

Zone moarte. Pot exista zone în reactor în care o parte din fluid stagnează; acestea se consideră [1] drept zone moarte dacă timpul de reținere a fluidului în ele este mai mare de 5—10 ori decît timpul de reținere a majorității fluidului care traversează reactorul. Informații despre existența zonelor moarte pot fi obținute atît din curba $E(\theta)$, cît și din curba $\lambda(\theta)$. Curba $E(\theta)$ va fi caracterizată în acest caz printr-o coadă lungă, corespunzătoare fluidului conținut în spațiul mort. Forma funcției $\lambda(\theta)$ va fi determinată de faptul că, la trecerea fluidului prin vas, partea care rămîne stagnantă are o probabilitate mai mică de ieșire la un timp apropiat de timpul mediu ($\theta = 1$). De aceea, funcția nu va fi monoton crescătoare, ci va avea o porțiune descrescătoare în apropierea lui $\bar{t}$. La un timp mai mare trasorul va fi eliminat integral și astfel funcția redevine crescătoare (fig. 3).

Curgerea cu ocolire. Într-un sistem pot exista căi preferențiale, care determină ca o parte din fluid să părăsească reactorul într-un timp foarte scurt. Deoarece practic acest timp nu poate avea valori oricît de mici, se consideră [1] că o porțiune din fluid ocolește vasul, dacă acesta trece prin vas într-un timp de 10—20 de ori mai mic decît timpul mediu de reținere. Informații asupra curgerii cu ocolire pot fi obținute, în special din funcțiile E și I, a căror formă se modifică net în acest caz (fig. 4). Valoarea scăderii inițiale d este o măsură a fracției de fluid care ocolește vasul. Funcția λ are în aceste cazuri o formă asemănătoare cu aceea pe care o are în cazul existenței unor zone moarte, astfel că este mai recomandabilă utilizarea funcției λ pentru punerea în evidență a

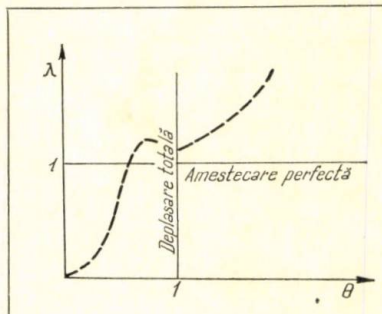


Fig. 3.

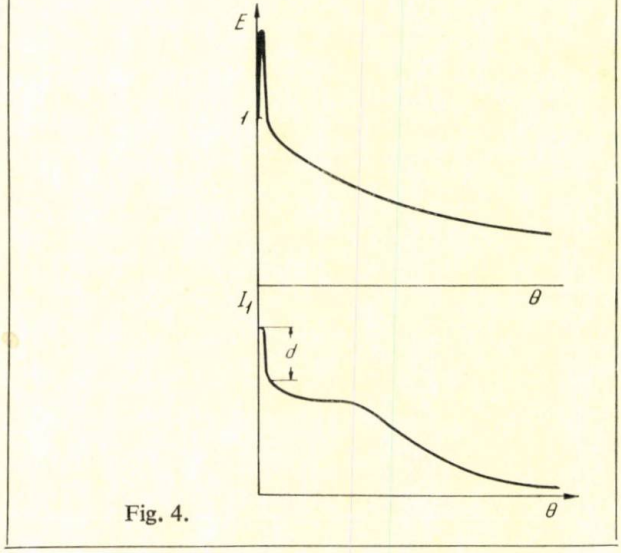


Fig. 4.

spațiilor moarte și a funcțiilor E și I pentru obținerea fracției de fluid care ocolește partea principală a vasului.

Dispersia. Orice distribuție poate fi caracterizată prin doi parametri, media distribuției (momentul de ordinul 1 în raport cu originea), care în cazul unei funcții $C(t)$ este timpul mediu, $\bar{t}$:

$$\mu = \bar{t} = \frac{\int_0^\infty t \cdot C(t) \cdot dt}{\int_0^\infty C(t) \cdot dt} \cong \frac{\Sigma t_i \cdot C(t_i) \cdot \Delta t}{\Sigma C(t_i) \cdot \Delta t}$$

și dispersia — varianța (momentul de ordinul 2 în raport cu media) care măsoară împrăștierea valorilor față de medie:

$$\sigma^2 = \frac{\int_0^\infty (t - \bar{t})^2 \cdot C(t) \cdot dt}{\int_0^\infty C(t) \cdot dt} \cong \frac{\Sigma (t_i - \bar{t})^2 \cdot C(t_i) \cdot \Delta t}{\Sigma C(t_i) \cdot \Delta t} =$$

$$= \frac{\Sigma t_i^2 \cdot C(t_i) \cdot \Delta t}{\Sigma C(t_i) \cdot \Delta t} - \bar{t}^2.$$

Valoarea varianței poate să dea indicații asupra măsurii dispersiei din reactor, putîndu-se corela cu criteriul adimensional de dispersie D/uL, în care D reprezintă coeficientul de dispersie longitudinală, u — viteza liniară de curgere, iar L — lungimea reactorului — prin relații care depind de forma reactorului la intrare și la ieșire [5, 6].

Calculul rezultatelor experimentale

Întrucît nu se poate cunoaște expresia funcției $C(t)$ obținută experimental, toate calculele ulterioare se efectuează cu valori discrete prin integrare grafică. Prin împărțirea abscisei t în segmente echidistante Δt și prin măsurarea ordonatelor acestor puncte se obține un șir de valori $C(t)$. Din acesta se calculează funcția $E(t) = C(t)/\Sigma C(t)\,\Delta t$ și timpul mediu de reținere $\bar{t} = \Sigma t \cdot C(t)/\Sigma C(t)$ cu ajutorul căruia se calculează apoi timpii reduși θ cu relația (2). Funcția $E(\theta)$ se obține prin înmulțirea fiecărei valori $E(t)$ cu valoarea timpului $\bar{t}$, iar funcția $I(\theta)$ din relația $I(\theta) = 1 - \Sigma E(\theta)\,\Delta\theta$, în care:

$$E(\theta)\,\Delta\theta = \frac{E(\theta_i) + E(\theta_{i-1})}{2}\,(\theta_i - \theta_{i-1})$$

Din raportul funcțiilor E și I se obține funcția $\lambda(\theta)$.

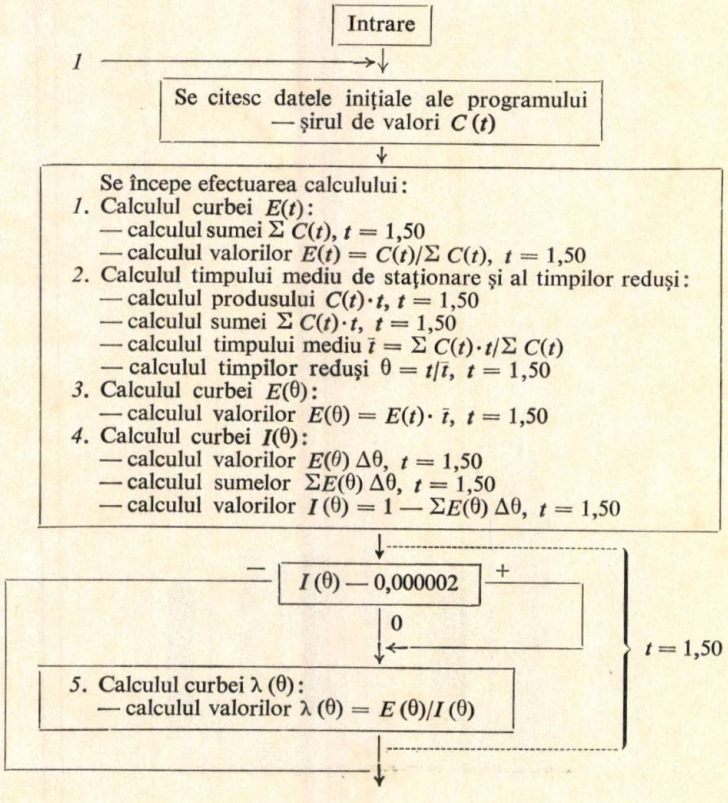
Valoarea dispersiei, calculată din curbele $C(t)$ sau $E(\theta)$:

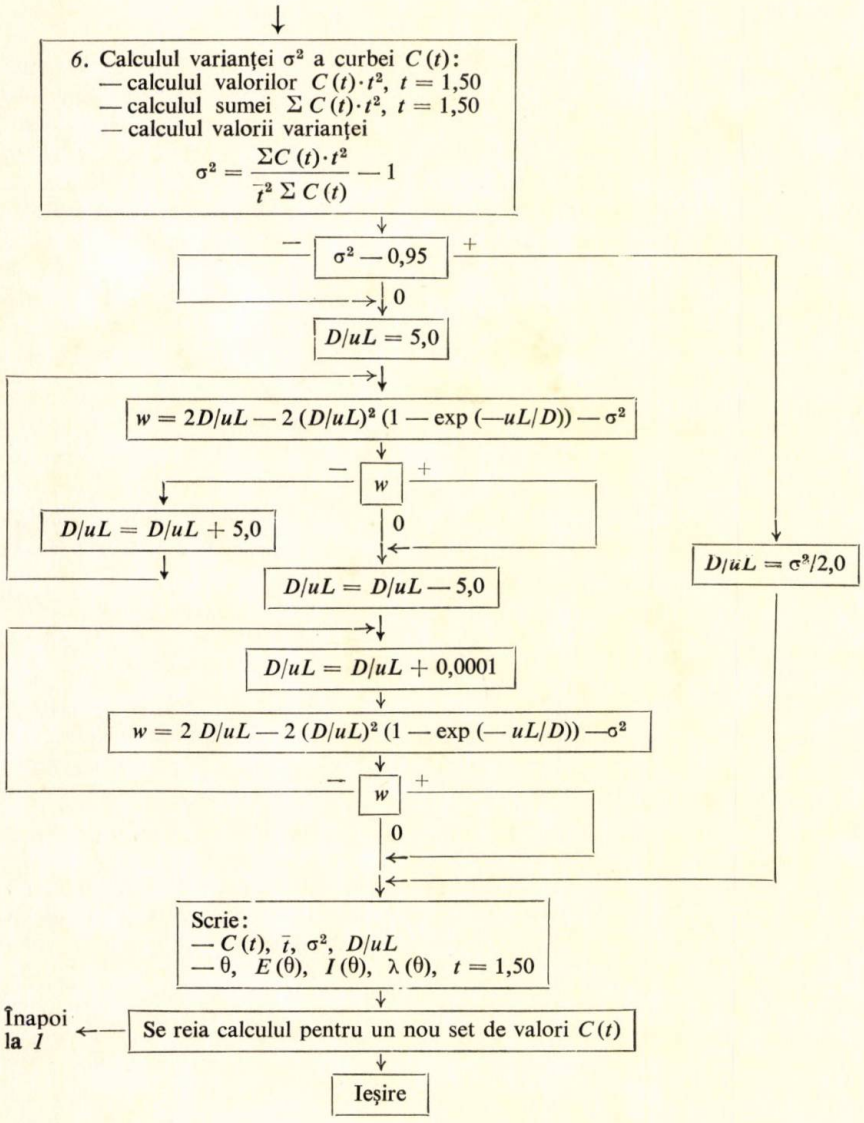
$$\sigma^2 = \frac{\Sigma t_i^2 \cdot C(t_i)}{\bar{t}^2\,\Sigma C(t_i)} - 1; \quad \sigma^2 = \frac{\Sigma \theta^2 \cdot E(\theta)}{\Sigma E(\theta)} - 1$$

a fost utilizată pentru calcularea valorii criteriului de dispersie D/uL, după o relație indicată în literatură [1] pentru un recipient „închis", în care în punctele de intrare și ieșire dispersia este nulă:

$$\sigma^2 = 2\,D/uL - 2\,(D/uL)^2\,(1 - e^{-uL/D}).$$

Această succesiune a fost urmărită în schema logică de calcul prezentată în continuare, care a servit la alcătuirea programului de calcul:





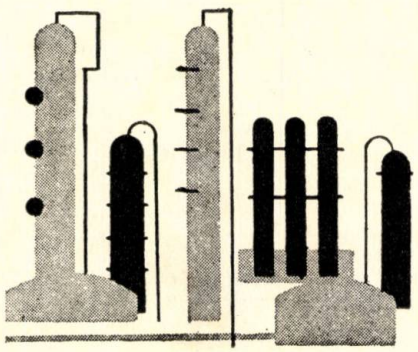
Programul a fost întocmit în limbajul FORTRAN IV [7], pentru un calculator electronic tip IBM 360/30, numărul de puncte intermediare în care este împărțită abscisa curbei $C(t)$ fiind de 50 și putînd fi ales în funcție de cerințele de precizie impuse. Utilizarea calculatorului permite, prin viteza mare cu care se efectuează calculul, examinarea unui număr cît mai mare de variabile — debit, intensitatea unei agitări etc.— pentru căutarea condițiilor optime de operare a reactorului studiat.

Aceeași metodă poate fi utilizată atît în cazul reactoarelor catalitice, cît și în cazul reactoarelor necatalitice, al aparatelor de schimb de căldură sau al altor tipuri de aparate și recipiente industriale.

Metoda a fost aplicată la caracterizarea unor microreactoare folosite în cercetarea unor procese catalitice, studii care vor face obiectul unor publicații ulterioare.

Bibliografie

1. Levenspiel, O. Tehnica reacțiilor în ingineria chimică, Ed. tehnică, București, 1967.
2. Danckwerts, P. V. În: Chem. Eng. Sci., **2**, nr. 1, 1953.
3. Naor, P. și Shinnar, R. În: IEC Fund., **4**, 1963, p. 278.
4. Sburlea, Gh. , Referat teză de doctorat, IPGG, București, 1968.
5. Levenspiel, O. și Smith, W. K. În: Chem. Eng. Sci., **6**, 1957, p. 227.
6. Van der Laan, E. Th. În: Chem. Eng. Sci., **7**, 1958, p. 187.
7. Anderson, D. M. „Computer programming FORTRAN IV", ACC, Division of Meredith, Publ. Co., New York, 1966.



V. Măcriş

CONSIDERAŢII TEHNICO-ECONOMICE PRIVIND UNELE MATERII PRIME PENTRU OBŢINEREA ETILENEI

În prezent, etilena ocupă primul loc în producţia industriei petrochimice, datorită posibilităţilor avantajoase pe care le oferă ca materie primă pentru fabricarea unor produse valoroase ca: polietilenă, oxid de etilenă, glicoli, alcool etilic, acetaldehidă, clorură de vinil etc.

Creşterea continuă a producţiei de etilenă se datoreşte faptului că ea înlocuieşte din ce în ce mai mult acetilena în diferite sinteze chimice, obţinîndu-se la un preţ de cost mult mai scăzut.

Previziunile făcute la începutul acestui deceniu cu privire la dezvoltarea producţiei de etilenă au fost depăşite, capacitatea mondială de etilenă fiind în continuă creştere. În ţara noastră, producţia de etilenă în 1969 a crescut de patru ori faţă de producţia din 1965 şi, în 1973, va fi de zece ori mai mare.

O dată cu creşterea cererilor de etilenă se pune problema lărgirii bazei de materii prime. În prezent, pe plan mondial, se utilizează ca materii prime pentru piroliză, în special, etan, propan şi benzină. Alegerea uneia sau alteia din aceste materii prime depinde de disponibilităţile locale, şi, mai ales, de preţul la care se pot obţine.

Astfel, în S.U.A. se utilizează drept materie primă pentru piroliză îndeosebi etan şi propan. Peste 75% din producţia de etilenă se obţine prin piroliza etanului şi a propanului, 15% se separă din gazele de rafinărie şi numai 10% se obţine prin piroliza benzinei [1]. Etanul şi propanul se obţin obişnuit din gazele naturale. În rafinării ele se obţin economic numai din gazele de la instalaţiile de reformare catalitică.

În ţările din Europa occidentală şi Japonia nu există rezerve mari de etan şi propan din gaze naturale, în schimb există rezerve de benzină, datorită necesităţii de a prelucra cantităţi mari de ţiţei în scopul asigurării combustibilului lichid cu pondere mare în balanţa energetică. Rafinăriile asigură cererile mereu crescînde de combustibil prin fabricarea de distilate medii şi grele, rezultînd implicit un surplus de benzină disponibil ca materie primă pentru industria chimică. În consecinţă, 80% din etilena produsă se obţine prin piroliza benzinei [2, 3].

Etanul este una din materiile prime cele mai adecvate pentru producţia de etilenă. Nivelul de conversie la piroliza etanului este de 60% la o trecere. Randamentul în etilenă este de 70—75% greutate, ceea ce constituie principalul avantaj al folosirii etanului.

Raportul abur/materie primă la piroliza etanului este de numai 0,3 kg/kg, faţă de 0,5—0,7 kg/kg în cazul benzinelor. De asemenea, consumul specific de materie primă raportat la etilenă este scăzut (1,3—1,5 kg/kg etilenă). Aceasta duce la investiţii mai mici, ca urmare a numărului redus de cuptoare de piroliză şi la costuri de prelucrare mai scăzute, datorită consumurilor mai mici de materie primă şi utilităţi (abur, apă de răcire).

Atunci cînd prin piroliză se urmăreşte, în special, producţia de etilenă, folosirea etanului ca materie primă este avantajoasă, întrucît duce la un număr minim de produse secundare.

Propanul este, de asemenea, una din materiile prime importante pentru obţinerea etilenei. La o conversie de 90% la o trecere, randamentul în etilenă este de 40—45% greutate. Acest randament include şi etilena produsă prin recircularea la piroliză a etanului format.

Şi în cazul pirolizării propanului se păstrează avantajul unui consum specific relativ scăzut de materie primă (2,2—2,5 kg/kg etilenă) şi al unui report abur/materie primă redus (0,3 kg/kg). Cantităţile de produse secundare sînt mai mari decît în cazul etanului. Paralel cu etilena se obţine o producţie importantă de propilenă, raportul propilenă/etilenă putînd fi variat în limitele 0,5—0,7, în funcţie de condiţiile de piroliză. Cantităţile mici de fracţiune C_4 şi C_{5+} nu justifică economic recuperarea produselor valoroase conţinute, într-o instalaţie construită special.

Utilizarea propanului ca materie primă este avantajoasă atunci cînd, pe lîngă etilenă, se doreşte a se obţine şi propilenă în cantităţi relativ mari.

Faţă de etan şi propan, utilizarea benzinei ca materie primă pentru piroliză are drept consecinţă obţinerea, pe lîngă etilenă şi propilenă, a unui număr de produse secundare valoroase, ca: butadienă, benzen, toluen, xilen.

Randamentele în etilenă variază între 22 şi 30% greutate, funcţie de natura şi tipul benzinei folosite. Benzinele folosite la piroliză au, în general, un iniţial de distilare cuprins între 35 şi 100°C şi un final cuprins între 80 şi 200°C. Compoziţia chimică a benzinelor variază, însă randamentele cele mai mari se obţin din benzine cu conţinut ridicat în *n*-parafine (65—75%).

Costurile de fabricaţie sînt mai mari în cazul pirolizei benzinei, datorită consumurilor mari de materii prime (4 kg/kg etilenă) şi de utilităţi, ca urmare a raportului sporit abur/materie primă. Produsele secundare preiau o parte din costurile de fabricaţie, astfel încît etilena se obţine la un preţ de cost comparativ cu cel al etilenei obţinute prin piroliza etanului.

Comercializarea acestor produse însă ridică adeseori probleme dificile, care complică situaţia etilenei.

De asemenea, investiţia specifică este mai mare în cazul pirolizei benzinei, atît datorită numărului sporit de cuptoare de piroliză, cît, mai ales, costului instalaţiilor-anexă pentru prelucrarea produselor secundare (hidrofinarea benzinei de piroliză, extracţia butadienei din fracţiunea C_4 şi separarea aromatelor din fracţiunea C_{5+}).

În ultimii ani, ca urmare a cererilor mereu crescînde de etilenă, s-a încercat utilizarea fracţiunilor de petrol şi chiar de ţiţei brut. La piroliza petrolului, pentru a se putea obţine randamente apropiate de cele din benzină, trebuie lucrat cu un raport abur/materie primă mult mai mare (1,0—1,2), ceea ce duce la creşterea atît a cheltuielilor de exploatare cît şi a investiţiei, datorită numărului mai mare de cuptoare. La aceste dezavantaje economice se adaugă dificultăţile provocate în exploatare datorită cocsărilor mai frecvente la ţevile cuptoarelor.

În ţara noastră nu există cantităţi excendentare de benzină de distilare primară care se utilizează în mod curent pentru piroliză în Europa de vest. Materiile prime lichide disponibile sînt fracţiuni de benzină de la reformare catalitică (rafinat) şi fracţiuni de petrol.

În schimb, ţara noastră dispune de gaze lichefiate recuperate din gazele asociate de schelă în instalaţii de degazolinare. Propanul şi butanul separate din gazolina de schelă şi gazele de rafinărie reprezintă materii prime convenabile pentru piroliză. Butanul este folosit pe scară largă şi ca gaz combustibil lichefiat pentru uz casnic (aragaz).

Gazele asociate de schelă conţin însă după degazolinare etan în cantităţi ce reprezintă 4—6% moli. Gradul de recuperare al propanului în schele reprezintă circa 60%, astfel încît gazele sărace de schelă conţin cantităţi apreciabile de propan şi hidrocarburi mai grele. Recuperarea fracţiunii C_{2+} din gazele de schelă reprezintă o sursă ieftină de materii prime pentru piroliză, gazele sărace fiind utilizate, în prezent, drept combustibil.

Pentru separarea acestor hidrocarburi din gazele sărace de schelă de presiune înaltă, se poate utiliza fie un sistem de absorbţie, fie un sistem de fracţionare la temperaturi scăzute. Gradul de recuperare al etanului din gaze prin sistemul de absorbţie nu poate depăşi în condiţii economice 55%. Prin sistemul de fracţionare la temperaturi scăzute se poate recupera pînă la 80% din etanul conţinut, ceea ce reprezintă o mai bună valorificare a gazelor.

În tabela 1 se prezintă comparativ indicatorii tehnico-economici cei mai importanţi şi structura preţului de cost a etilenei obţinute din materii prime diferite, luînd ca bază de comparaţie etilena din benzină. Comparaţia s-a făcut în condiţiile din ţara noastră şi pentru o capacitate de 100 000 t/an etilenă.

Baza de comparaţie 100, admisă pentru etilena din benzină, s-a păstrat şi în cadrul defalcării preţului de cost pe elemente componente, care reprezintă fracţiuni din preţul de cost, în scopul obţinerii unei comparaţii cît mai complete.

Valoarea produselor secundare recuperabile se scade din totalul costurilor de producţie.

Tabela 1

INDICATORII TEHNICO-ECONOMICI ŞI STRUCTURA PREŢULUI DE COST AL ETILENEI OBŢINUTE DIN DIFERITE MATERII PRIME, LUÎND CA BAZĂ DE COMPARAŢIE ETILENA DIN BENZINĂ

Materia primă	Etan	Propan	Benzină	Petrol
Consum materie primă, t/t etilenă	49	64	100	105
Produse secundare:				
— propilenă	40	103	100	86
— butadienă	—	—	100	115
— benzen	—	—	100	98
— toluen	—	—	100	108
— xilen	—	—	100	99
Investiţie specifică	61	65	100	104
Preţ de cost etilenă	102	92	100	98
Elemente ale preţului de cost:				
— materii prime	41	43	100	92
— materiale auxiliare	62	62	100	100
— utilităţi	60	65	100	127
— salarii directe	70	70	100	102
— C S P F	60	62	100	105
— cheltuieli indirecte	90	90	100	100
Valoarea produselor secundare recuperabile	21	41	100	102

Se observă că investiţiile specifice cele mai reduse se obţin în cazul pirolizării etanului şi propanului. Diferenţa mai mare între investiţia specifică la piroliza etanului şi propanului faţă de benzină, în raport cu datele din literatură [4], care indică investiţii cu 17—20% mai reduse pentru etan şi 12—15% mai reduse pentru propan, se datoreşte faptului că, în cadrul investiţiei, la piroliza benzinei au fost incluse şi instalaţiile pentru prelucrarea produselor secundare, în vederea obţinerii butadienei şi aromatelor. Mai trebuie menţionat că benzina nu este de distilare primară, ci un amestec de rafinat de la reformare catalitică (90—170°C) şi o fracţiune de petrol uşor (170—235°C) în raport de 1,5: 1.

Preţul de cost este comparabil pentru toate materiile prime, datorită valorificării produselor secundare ce rezultă în cantităţi mult mai mari în cazul pirolizei fracţiunilor lichide. Trebuie avut însă în vedere că acest preţ de cost a fost stabilit considerînd că toate produsele secundare se desfac la valoarea lor chimică, ceea ce nu se întîmplă întotdeauna în realitate ca urmare a lipsei cererilor de consum.

În vederea unei valorificări mai bune a resurselor naturale din ţară, apare raţională şi economică epuizarea potenţialului de etan şi propan din gaze, înainte de a trece la utilizarea fracţiunilor lichide pentru piroliză.

Bibliografie

1. * * * În: Chem. Eng. News, 45, nr. 14, 1967, p. 37.
2. Sherwood, W. P. În: Erdöl und Kohle, nr. 12, 1966, p. 899—903.
3. Zdonik, S. B., Green, E. J. În: The Oil and Gas Journal, 65, nr. 1, 1967, p. 40—47.
4. * * * În: Him. prom., nr. 1, 1968, p. 61—65.

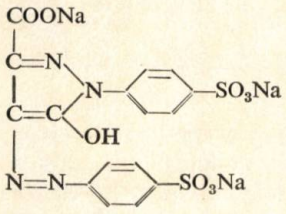
Gr. Popa şi D. Cruceru

Studiul spectrelor de absorbţie ale unor compuşi azopirazolonici ai zirconiului şi determinarea solubilităţii lor prin metoda spectrofotometrică

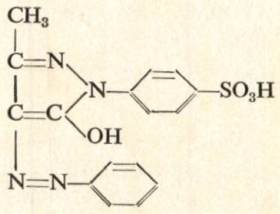
Pînă în prezent, pentru determinarea gravimetrică şi amperometrică a zirconiului s-au folosit următorii derivaţi azopirazolonici: tartrazina [1, 2], flavazina L [3, 4] şi sarea disodică a acidului 1-fenil-3-metil-5-oxo-2-pirazolin-4-ilazo-2′-(6′, 8′-naftalen-disulfonic) [5, 6]. Aceşti reactivi prezintă unele avantaje, spre deosebire de alte substanţe utilizate pentru determinarea gravimetrică a zirconiului, şi anume sînt mai selectivi, iar produsele rezultate au o compoziţie unitară. Ca urmare a acestor avantaje, tartrazina şi flavazina L s-au aplicat la determinarea zirconiului din diferite produse, ca: nisipurile aluvionare [7], apliajele de magneziu [8], precum şi din unele produse din industria pielăriei [9].

Avîndu-se în vedere că derivaţii azopirazolonici se folosesc cu succes la determinarea zirconiului, iar asupra lor nu s-au efectuat studii de solubilitate, stabilitate termică şi de structură, autorii şi-au propus să aducă unele contribuţii în acest sens.

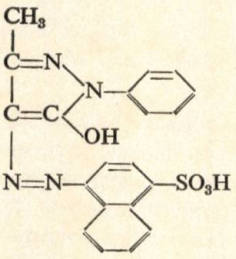
În prezenta lucrare se studiază spectrele de absorbţie în vizibil şi în ultravioletul apropiat, precum şi solubilitatea compuşilor de zirconiu cu următorii derivaţi azopirazolonici: tartrazina (1 *R*), flavazina L (2 *R*), acidul 1-fenil-3-metil-5-oxo-2-pirazolin-4-ilazo-1′-(4′-naftalensulfonic) (3 *R*), sarea disodică a acidului 1-fenil-3-metil-5-oxo-2-pirazolin-4-ilazo-2′-(6′, 8′-naftalendisulfonic) (4 *R*) şi sarea de potasiu a acidului 1-fenil-3-metil-5-oxo-2-pirazolin-4-ilazo-1′-(2′-hidroxi-5′-benzen sulfonic) (5 *R*):



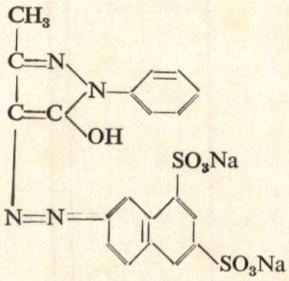
1*R*



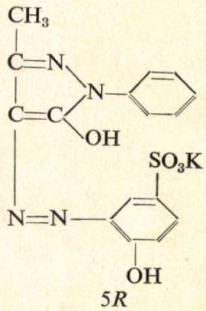
2*R*



3*R*



4*R*



5*R*

Aceşti reactivi, datorită nucleului pirazolic, sînt în echilibru cu formele lor tautomere de ceto-derivaţi. Cea mai probabilă s-ar părea să fie forma enolică, de hidroxipirazol, care este de aşteptat să fie mai stabilă, datorită conjugării aromatice a nucleului.

1. Studiul spectrelor de absorbţie

Studiul spectrelor de absorbţie s-au realizat pe un spectrofotometru Beckman tip DB şi pe un spectrofotometru VSU-1 Carl Zeiss-Jena.

Derivaţii azopirazolonici ai zirconiului s-au obţinut prin precipitarea zirconiului din soluţii acide de $ZrOCl_2 \cdot 8\,H_2O$ ($pH \approx 1$) cu reactivii 1*R*, 2*R*, 3*R*, 4*R* 5*R*. După filtrare şi spălare cu apă distilată, precipitatele obţinute se usucă la aer. Din aceste produse s-au obţinut soluţiile lor saturate în apă şi în HCl 0,1N.

În figura 1 sînt reprezentate spectrele de absorbţie ale reactivilor 1*R*, 2*R*, 3*R*, 4*R* şi ale compuşilor lor cu zirconiu.

Asemănarea spectrelor compuşilor cu ale reactivilor respectivi se menţine şi în domeniul ultravioletului apropiat, nu numai în domeniul vizibil, aşa cum rezultă din figura 1.

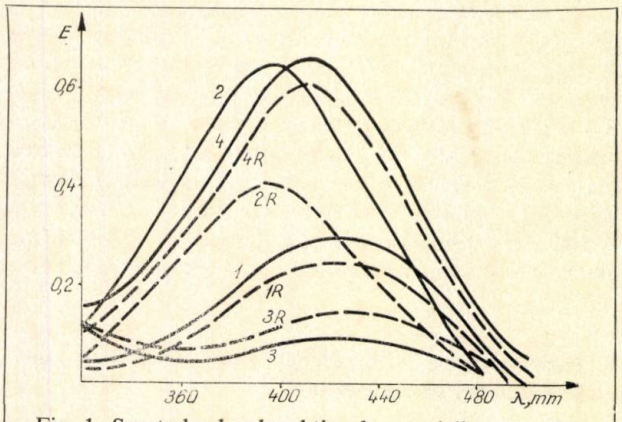


Fig. 1. Spectrele de absorbţie ale reactivilor 1*R*, 2*R*, 3*R*, 4*R* şi ale compuşilor corespunzători cu zirconiu.

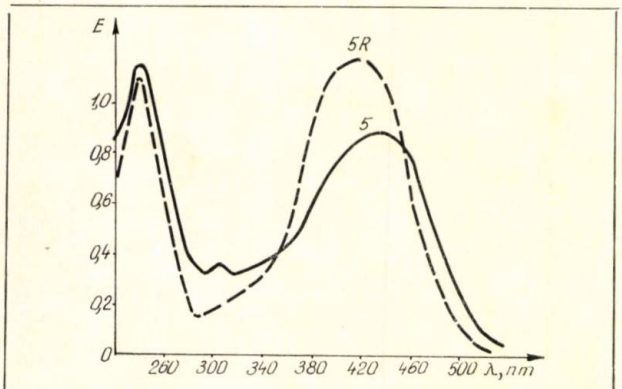


Fig. 2. Spectrul de absorbție al reactivului $5R$ și al compusului său cu zirconiu.

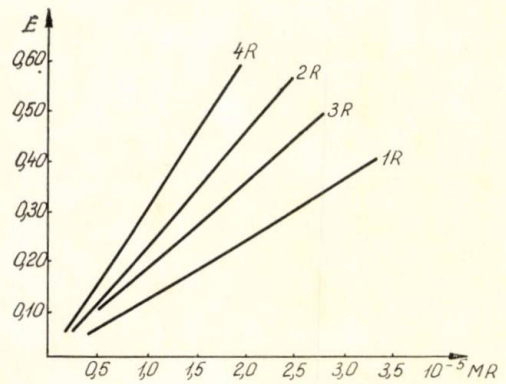


Fig. 3. Curbele de etalonare ale reactivilor realizate la următoarele lungimi de undă:
$1R$ – $\lambda = 435$ nm; $2R - \lambda = 395$ nm; $3R - \lambda = 425$ nm și $4R - \lambda = 410$ nm.

Pînă la realizarea și a altor studii, acest fapt dovedește că gruparea hidroxil de pe nucleul pirazolic nu ar participa la reacția de formare a compușilor de zirconiu. Ionii de zirconiu, ținîndu-se seama de raporturile de combinare reactiv — zirconiu determinate prin metoda amperometrică, s-ar lega de moleculele reactivilor prin intermediul grupărilor sulfonice sau carboxilice, formînd săruri obișnuite probabil de forma $R(—ZrOOH)_n$ (în care n este trei pentru reactivul $1R$, unu pentru reactivii $2R$ și $3R$ și doi pentru reactivul $4R$), așa cum se arată și în lucrările indicate.

În cazul reactivului $5\,R$ se constată că spectrul de absorbție al compusului de zirconiu este diferit de cel al reactivului atît în vizibil, cît și în ultravioletul apropiat. Reativul $5\,R$, spre deosebire de ceilalți reactivi azopirazolonici, posedă o grupare hidroxil pe nucleul benzenic în poziția orto față de gruparea azo, și îi creează condiții favorabile reactivului să formeze combinații chelate cu ionii de zirconiu. Astfel, se explică deosebirea spectrelor de absorbție ale reactivului și compusului său cu zirconiu.

2. Determinarea solubilității unor compuși azopirazolonici ai zirconiului

Dacă se reprezintă prin formula generală $R(—ZrOOH)_n$ compușii azopirazolonici ai zirconiului obținuți cu reactivii $1R$, $2R$, $3R$ și $4R$, atunci în soluție saturată se poate scrie următorul echilibru:

$$R(—ZrOOH)_n \rightleftarrows R + {}_n(—ZrOOH) \qquad (1)$$

Din acest echilibru rezultă că solubilitatea compusului $R(—ZrOOH)_n$ este egală cu concentrația reactivului pus în libertate, adică:

$$s = [R(—ZrOOH)_n] = [R]$$

Deoarece, maximele de absorbție ale reactivilor $1R$, $2R$, $3R$ și $4R$ sînt situate la aceeași lungime de undă cu maximele de absorbție ale compușilor respectivi de zirconiu, care au o compoziție unitară, se determină solubilitatea acestor derivați azopirazolonici ai zirconiului spectrofotometric, prin intermediul cantității de reactiv existentă în soluția saturată.

Modul de lucru

S-au sintetizat compușii azopirazolonici ai zirconiului în mod obișnuit. Precipitatele obținute s-au filtrat și s-au spălat bine cu apă. După uscare la temperatura camerei s-au luat diferite cantități din produsele solide și s-au obținut soluțiile saturate în apă, HCl 0,1N și 1N, prin agitarea continuă timp de 7—8 ore la temperatura de $24 \pm 0{,}1$°C. Din soluția saturată astfel obținută s-a determinat concentrația reactivului spectrofotometric, cu ajutorul curbelor de etalonare reprezentate în figura 3. O parte din rezultatele obținute sînt redate în tabela 1.

Tabela 1

Solubilitatea, mol/l · 10^{-4}									
compusul 1			compusul 2			compusul 3		compusul 4	
H_2O	HCl 0,1N	HCl 1N	H_2O	HCl 0,1N	HCl 1N	H_2O	HCl 0,1N	H_2O	HCl 0,1N
5,25	0,12	4,60	1,10	0,35	1,50	0,03	0,028	0,23	0,06
4,52	0,12	5,10	1,85	0,37	1,70	0,024	0,045	0,35	0,11
3,23	0,15	4,90	2,60	0,39	1,73	0,023	0,03	0,40	0,09
3,55	0,17	5,33	1,85	0,38	1,89	—	—	0,32	0,14

Din această tabelă rezultă că compusul 3 are cea mai mică solubilitate. În cazul compușilor 1, 2 și 4 rezultatele obținute sînt comparabile și se pretează determinărilor gravimetrice numai dacă se lucrează în medii clorhidrice, cu pH-ul în jurul valorii 1. Solubilitatea acestor compuși crește o dată cu creșterea pH-ului, fapt explicabil prin deplasarea echilibrului 1 spre dreapta, datorită hidrolizei ionilor de zirconiu.

Ținîndu-se seama că orice precipitare cantitativă se realizează în prezența unui exces de reactiv, s-a verificat dacă rezultatele obținute nu sînt influențate de adsorbția reactivului pe precipitate. În tabela 2 sînt trecute rezultatele obținute prin reluarea precipitatelor de mai multe ori cu cantități proaspete de solvent (apă).

Tabela 2

Reluarea	Solubilitatea, mol/l		
	compusul 1	compusul 2	compusul 4
I	$4{,}50 \cdot 10^{-4}$	$1{,}10 \cdot 10^{-4}$	$2{,}28 \cdot 10^{-5}$
II	$2{,}59 \cdot 10^{-4}$	$1{,}06 \cdot 10^{-4}$	$3{,}00 \cdot 10^{-5}$
III	$3{,}02 \cdot 10^{-4}$	$1{,}80 \cdot 10^{-4}$	$3{,}56 \cdot 10^{-5}$
IV	$2{,}54 \cdot 10^{-4}$	$1{,}33 \cdot 10^{-4}$	$3{,}27 \cdot 10^{-5}$

Valorile acestor date, care diferă foarte puțin între ele în aceeași coloană, arată că adsorbția reactivului pe precipitate este neînsemnată și nu influențează rezultatele obținute.

Bibliografie

1. Baiulescu, Gh. şi Turcu, L. În: Anal. Chim. Acta, **21**, 1959, p. 33.
2. Popa, Gr., Negoiu, D., Baiulescu, Gh. În: Anal. Chim. Acta, **22**, 1960, p. 200.
3. Popa, Gr., Baiulescu, Gh, Cruceru, D. şi Lerch, R. În: Studii şi cercetări de chimie **IX**, 1969, p. 625.
4. Popa, Gr., Negoiu, D., Baiulescu, Gh. şi Cruceru, D. Analele Univ. Bucureşti, Ser. şt. nat., chim. **XI**, nr. 35, 1963, p. 87.
5. Popa, Gr., Baiulescu, Gh., Greff, C. şi Moldoveanu, S. În: Anal. Chim. Acta, **34**, 1966, p. 78.
6. Popa, Gr., Cruceru, D., Baiulescu, Gh. şi Greff, C. În: Rev. Chim. **16**, 1965, p. 321.
7. Popa, Gr., Popea, F,. Cruceru, D. şi Baiulescu, Gh. În: Anal. Chim. Acta, **26**, 1962, p. 434.
8. Wolna, J. şi Studenski, J. În: Rudy Metale Niezelazne, **7**, 1962, p. 557.
9. Wendkos, J. şi Somervill, J. C. În: J. Am. Leather Chemist Assoc., **56**, 1961, p. 222.

A III-a CONFERINȚĂ NAȚIONALĂ DE CHIMIE ANALITICĂ

Brașov, 22—26 septembrie 1971

Consiliul Național al Inginerilor și Tehnicienilor (C.N.I.T.) organizează între 22 și 26 septembrie 1971 la Brașov, a III-a Conferință Națională de Chimie Analitică, cu următoarele secții:

a. Metode electrometrice
b. Metode optice
c. Metode de separare

Informații suplimentare:

Comitetul de organizare a Conferinței Naționale de Chimie Analitică — dr. **Const. Luca** — secretar, C.N.I.T.
Calea Victoriei 118, București — ROMÂNIA

L. Caton și M. Popescu

DETERMINAREA SPECTROFOTOMETRICĂ A MOLIBDENULUI CU 5-*terț*-OCTIL-PIROGALOLUL (T.O.P.)

Determinarea Mo(VI) se poate face cu ajutorul a numeroși reactivi organici și anorganici.

Reactivii care conțin sulf în moleculă sînt foarte selectivi; printre aceștia sînt ditiolul [1], tioxina [2, 3], etilxantogenatul de potasiu [4], rodanura de potasiu în prezența reducătorilor: clorură stanoasă, sulfat de hidrazină, acid ascorbic [5, 6, 7, 8].

Polifenolii — pirogalolul [9], pirocatehina [10, 11] — dau cu molibdenul reacții nu îndeajuns de sensibile și selective. S-au mai studiat și o serie de oxiflavone, printre care quercetina [12], dioxiquercetina [12, 13, 14, 15] și morin [16], cu rezultate satisfăcătoare.

Întrucît introducerea unui radical în molecula pirogalolui modifică repartiția densității electronice în edificiul molecular și, ca urmare, produce modificări ale interacțiunii dintre reactiv și Mo (VI), în lucrarea de față se studiază reacțiile molibdenului cu un derivat al pirogalolului-5-terț-octil-pirogalolul (T.O.P.) — pentru fundamentarea unei metode de determinare a Mo (VI).

T.O.P. dă, într-adevăr, reacții de culoare foarte sensibile și stabile în timp, iar Mo (VI), în concentrații mari, formează cu T.O.P., în mediu acid, un precipitat albastru-negru, iar în concentrații mici albastru-cenușiu, ușor extractibile în cloroform și tetraclorură de carbon.

Partea experimentală

S-a studiat sistemul Mo (VI) — T.O.P. spectrofotometric și factorii care influențează formarea compusului colorat și s-au constatat următoarele:

a. Cantitatea de reactiv optimă pentru 5 ml. soluție Mo (VI) este de 2 ml soluție 1% reactiv T.O.P., extincția rămînînd constantă la mărirea cantității de reactiv.

b. Apariția și obținerea culorii stabile au loc în 30 min de la adăugarea reactivului, extracția putîndu-se face însă atît imediat după adăugare, cît și la sfîrșitul intervalului de stabilizare. Intensitatea culorii nu variază nici după 24 de ore.

c. Stabilitatea coloratiei formate în funcție de *p*H-ul soluției s-a urmărit prin variația absorbției pentru trei lungimi de undă, după cum se vede în figura 1. Din alura curbelor se trage concluzia că în sistemul Mo (VI) — T.O.P. se formează un singur compus stabil între limitele de *p*H = 0—3.

Compusul format prezintă absorbția maximă în acest domeniu de *p*H; pentru *p*H-uri mai mari extincția scade deoarece extracția compusului nu este totală.

d. S-au determinat, de asemenea la *p*H = 1 în domeniul vizibil, curba de absorbție pe o probă conținînd 47,95 μg Mo/ml și soluție apoasă de pirogalol 1% incoloră (fig. 2), precum și curbele de absorbție ale reactivului T.O.P. și ale compusului colorat cu Mo (VI) la diferite lungimi de undă (fig. 3). S-a constatat că, în primul caz (fig. 2), absorbția compusului crește spre lungimi de undă mici, iar în al doilea caz (fig. 3) absorbția maximă se situează în jurul lungimii de undă de 600 nm, la care reactivul prezintă absorbție mică. Ca atare, în cazul sistemului Mo (VI) — T.O.P. banda de absorbție este deplasată spre lungimi de undă mai mari decît în cazul sistemului Mo (VI) —

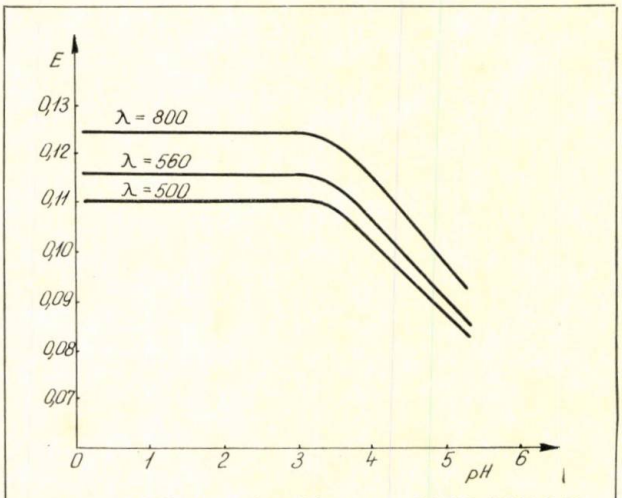


Fig. 1. Stabilitatea coloratiei compusului Mo(VI)T.O.P. în funcție de *p*H-ul soluției.

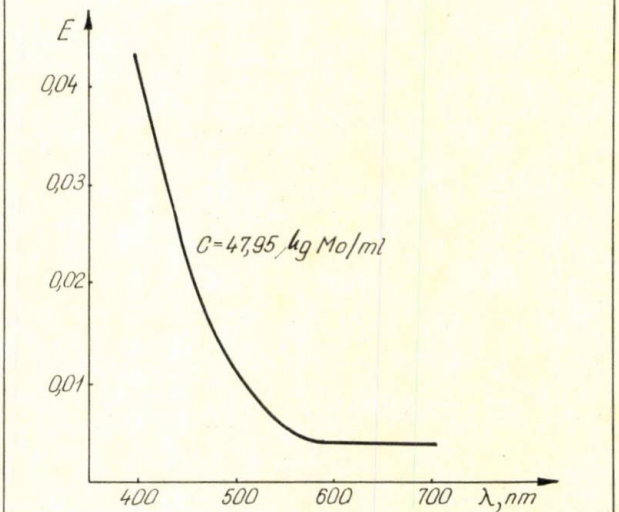


Fig. 2. Curba de absorbție la *p*H=1 pentru coloratia galbenă obținută în urma reacției dintre Mo(VI) și pirogalol, sol. 1% în apă.

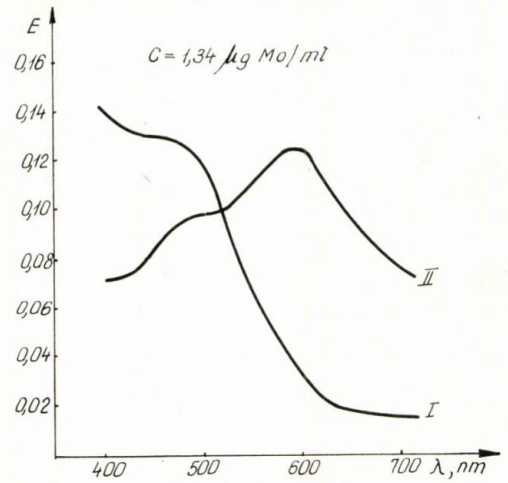


Fig. 3. Curbele de absorbție a reactivului T.O.P. și a compusului colorat cu $Mo^{(VI)}$ ($pH=1$):
I — curba de culoare a reactivului în CCl_4; *II* — curba de culoare a compusului față de reactiv.

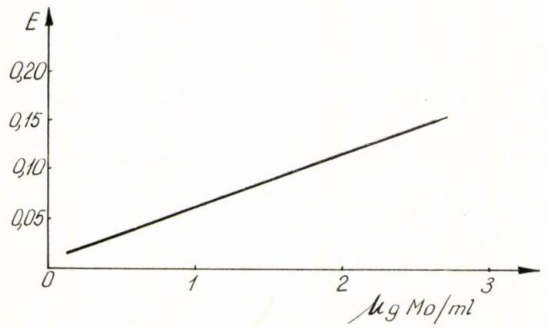


Fig. 4. Curba-etalon (verificarea legii Lambert-Beer pentru $\lambda = 600$ nm)

pirogalol și introducerea radicalului *terț*-octil în molecula pirogalolului produce insolubilizarea compusului obținut și apariția unui efect hipercromic și batocromic asupra reacției T.O.P. — Mo (VI).

Din cele menționate rezultă că reacția se petrece în timp și se stabilizează după 30 min, că ea depinde de *p*H, pledînd astfel pentru formarea unui singur compus la diferite *p*H-uri și că produsul colorat absoarbe cel mai mult la lungimea de undă de 600 nm. Ca atare, reacția arătată poate fi utilizată pentru fundamentarea unei metode de determinare a molibdenului (VI). Pentru aceasta s-a verificat dacă soluția urmează legea Lambert-Beer, procedîndu-se la stabilirea curbei etalon, plecînd de la o scară-etalon de soluții de Mo (VI), de concentrații convenabil alese (0,26—2,68 μg Mo VI/ml) și lucrînd cu o cuvă de 10 mm grosime (pe diagramă extincția reprezintă astfel direct modulul).

Rezultatele sînt înscrise în figura 4, din care se vede că, în intervalul ales, se obține o dreaptă pentru $E = f(c)$.

Modul de lucru

Din soluția de analizat se iau 5 ml într-o pîlnie de separare de dimensiune potrivită; peste soluție se adaugă 2 ml soluție-tampon (acid clorhidric — glicocol pH = 1,1) și întotdeauna 2 ml reactiv T.O.P. 1%. Se agită soluția și se lasă 30 min după care se extrage cu tetraclorură de carbon. Extractul este adus la semn în balon cotat de 10 ml și apoi se colorimetrează cu spectrofotometrul Specol-Zeiss. Pentru determinarea a 0,26 μg Mo/ml extincția este de 0,052, care se poate determina foarte bine cu acest aparat.

În tabela 1 sînt date rezultatele analitice obținute cu această metodă. Rezultatele analitice au fost prelucrate și statistic și se constată că ele sînt reproductibile.

Tabela 1

REZULTATELE OBȚINUTE

Nr. crt.	Mo introdus în probă, μg	Mo găsit în probă, μg	Observații
1	6,710	6,600	$\bar{X} = 6,652$
2	6,710	6,700	$\sigma = \pm 2,44 \cdot 10^{-2}$
3	6,710	6,600	$s = \pm 1,09 \cdot 10^{-2}$
4	6,710	6,700	s, % $= \pm 0,16$
5	6,710	6,700	$Xa = 6,652 \pm 1,09 \cdot 10^{-2}$
6	10,065	10,160	$\bar{X} = 10,085$
7	10,065	10,060	$\sigma = \pm 1,58 \cdot 10^{-2}$
8	10,065	10,060	$s = \pm 0,91 \cdot 10^{-2}$
9	10,065	10,060	s, % $= \pm 0,09$
			$Xa = 10,085 \pm 0,91 \cdot 10^{-2}$

Reactivii necesari

— T.O.P. în alcool 1%;
— soluție-tampon: HCl 0,1 M + glicocol 0,1 M;
— tetraclorură de carbon.

Concluzii

Prin metoda de față se propune un nou reactiv — 5-terț-octil-pirogalolul (T.O.P.) — pentru determinarea molibdenului (VI). Reactivul este foarte sensibil (0,26 μg Mo/ml față de ditiol cu 0,24 μg Mo/ml considerat ca unul din cei mai sensibili reactivi pentru acest element). Din această cauză, T.O.P. poate servi și la concentrarea urmelor de molibden din soluții. Din punctul de vedere al execuției, este o metodă ușoară, rapidă și comodă.

Bibliografie

1. Sandell, E. B. Colorimetric Determination of Traces of Metals. Third Edition, Interscience Publishers, Inc. New-York, 1965, p. 650.
2. Kuzneţov, V. I., Bankovski, I. A. şi Ievins, A. F. În: J. Anal. Him., 3, 1958, p. 313.
3. Golubtova, R. B., În: J. Anal. Him., 4, 1959, p. 493.
4. Sandell, E. B. Colorimetr. met. opred. sledov, metalov, Izdatel mir. Moscova, 1964, p. 398.
5. Koch, O. G., Koch—Dedic, G. A. Handbuch der Spurenanalise, Springer—Verlag, Berlin, Göttingen, Heidelberg, New-York, 1964, p. 159.
6. Polard, F. H., Mcomie, J. F. W., Stevens, H. M. şi Madock, J. G., În: J. Chem, Soc., 1953, p. 1 338.
7. Sandell, E. B. Colorimetric Determination of Traces of Metals. Third Edition, Interscience Publishers, Inc., New-York, 1965, p. 654.
8. Perrin, D. D. În; J. Am. Chem. Soc., 80, 1958, p. 3 540.
9. Welcher, F. J. Organic Analytical Reagents, I,. D. van Nostrand Company, Inc. Princeton, Nev-Jersey, Toronto, London, New-York. 1947, p. 163.
10. Welcher, F. J. op. citat p. 157.
11. Pascal, P. Nouveau traité de chimie minérale, XIV, Ed. Masson et C-ie, Paris, 1959. p. 597.
12. Koch, D. G., Koch-Dedic, G. A., op. citat p. 658.
13. Weiss, A. şi Fallab S. În: Helv. Chim. Acta. 37, 1954, p. 1 253.
14. Goldstein, G., Manning, D. L. şi Menis, O. În Anal. Chem., 30, 1958, p. 539.
15. Stepanova, N. A. Metodî opredelenia i analiza redenih elementov. izd. A.H.C.C.C.R., 1961, p. 548.
16. Almássyi, G. şi Vigvari, M. În: Anal. Abstr. 4, 1957, p. 2 588.

M. Fătu

TITRAREA AMESTECULUI DE ACID CLORHIDRIC ȘI ACID FOSFORIC ÎN PREZENȚA SĂRURILOR DE FIER

Metoda este aplicată la analiza amestecului de acid clorhidric și fosforic din soluția băilor de decaparea materialelor feroase.

Analiza amestecului de acid clorhidric și acid fosforic din băile de decapare ridică unele probleme teoretice și practice deosebite, datorită specificului soluției de analizat.

Soluția băilor de decapare a materialelor feroase alături de HCl și H_3PO_4 conține melasă adăugată ca inhibitor și săruri de fier, rezultate în urma utilizării acestuia.

Aici se pune problema titrării a doi acizi tari în amestec, din care unul este un acid polibazic în prezența sărurilor de fier. La dozarea amestecului de acid clorhidric și fosforic în cazul de față trebuie să se țină seama de următoarele:

1. Amestecul de HCl și H_3PO_4 poate fi considerat ca un amestec de doi acizi tari, întrucît constanta de disociere a acidului fosforic în prima treaptă este $K_1 = 7{,}53 \times 10^{-3}$. Celelalte constante de disociere ale acidului fosforic fiind $K_2 = 6{,}23 \cdot 10^{-8}$ și $K_3 = 1{,}30 \cdot 10^{-12}$ arată că după titrarea primei trepte a acidului fosforic va rămîne un acid slab.

La neutralizarea cu hidroxid de sodiu se pot titra HCl și H_3PO_4 pînă la prima treaptă, deoarece $\frac{K_1}{K_2} = \frac{7{,}52 \cdot 10^{-3}}{6{,}23 \cdot 10^{-8}} = 1{,}21 \cdot 10^5$, adică $[H^+] = \sqrt{K_1 \cdot K_2} = \sqrt{7{,}52 \cdot 10^{-3} \cdot 6{,}23 \cdot 10^{-8}} = 2{,}17 \cdot 10^{-5}$ și $pH = 4{,}66$.

Aceasta arată posibilitatea folosirii unui indicator al cărui domeniu de viraj să cuprindă $pH = 4{,}66$. Astfel, HCl și H_3PO_4 se pot titra împreună folosind ca indicator roșu de metil, al cărui domeniu de viraj este cuprins între $pH = 4{,}2$ și 6,3 sau mai bine în prezență de verde de brom-crezol, al cărui domeniu de viraj este cuprins între $pH = 3{,}8$ și 5,4 cu schimbarea coloratiei de la galben la albastru mult mai ușor de observat.

2. După primul punct de echivalență, H_3PO_4 poate fi titrat în treapta a doua de disociere, deoarece $\frac{K_2}{K_3} = \frac{6{,}23 \cdot 10^{-8}}{1{,}30 \cdot 10^{-12}} = 4{,}79 \cdot 10^4$ și $[H^+] = \sqrt{K_2 \cdot K_3} = \sqrt{6{,}23 \cdot 10^{-8} \cdot 1{,}30 \cdot 10^{-12}} = 2{,}85 \cdot 10^{10}$, adică $pH = 9{,}55$.

Deci, drept indicator se poate folosi timolftaleina, al cărui domeniu de viraj este cuprins între $pH = 9{,}3$ și 10,6, cu schimbarea coloratiei de la incolor la albastru sau chiar fenolftaleină, cu domeniul de viraj $pH = 8{,}3$—10,0, întrucît soluția prezintă o tărie ionică corespunzătoare pentru a mări disociația acidului $H_2PO_4^-$, datorită prezenței clorurii de sodiu rezultată în urma neutralizări acidului clorhidric din soluție.

3. Prezența sărurilor de fier face ca punctul de echivalență să fie dificil de determinat datorită hidrolizei acestora.

Acest fenomen, influențează, în primul rînd, observarea virajului indicatorului, datorită apariției precipitatului colorat de hidroxizi de fier, și în al doilea rînd formării acidului clorhidric care generează rezultate în plus la titrare.

Pentru înlăturarea influenței hidrolizei sărurilor de fier, se complexează fierul cu complexon III, conform reacțiilor:

$$FeCl_2 + Na_2H_2Y = Na_2FeY + 2HCl \quad (1)$$

$$FeCl_3 + Na_2H_2Y = NaFeY + NaCl + 2HCl \quad (2)$$

Cantitatea de HCl rezultată în urma reacției de complexare se poate afla prin determinarea conținutului de fier din soluție.

Conținutul de fier se determină ușor prin titrarea complexometrică în prezență de acid sulfosalicilic la $pH = 2$—3, după ce în prealabil fierul bivalent a fost oxidat la fier trivalent cu apă oxigenată.

Cunoscînd cantitatea de fier și cantitatea de complexon III necesară complexării acestuia, se poate determina volumul de hidroxid de sodiu necesar neutralizării acidului clorhidric rezultat în reacțiile de complexare a fierului (1) și (2) prin titrare în prezență de verde de brom-crezol (VBC) și fenolftaleină (F) a unei soluții-martor, formată dintr-un amestec echivalent de clorură feroasă și complexon III. Scăzînd volumul de hidroxid de sodiu folosit la titrarea acidului clorhidric format în reacțiile de complexare corespunzător cantității de fier din soluție, din volumul de hidroxid de sodiu folosit la titrarea

Tabela 1

TITRAREA SOLUȚIILOR DE HCl, H_3PO_4 SEPARAT ȘI A AMESTECULUI (1 + 1) CU SOLUȚIE DE NaOH 0,1 N ÎN PREZENȚĂ DE VERDE DE BROM-CREZOL (VBC) ȘI FENOLFTALEINĂ (F) CA INDICATORI

Nr. crt.	Soluție HCl 10 ml		Soluție HCl + H_3PO_4 (10+10) ml		Soluție H_3PO_4 10 ml	
	VBC	F	VBC	F	VBC	F
1	3,90	3,90	35,00	65,00	31,10	61,20
2	3,95	3,90	35,05	65,00	31,10	61,10
3	3,90	3,90	35,00	65,05	31,25	61,10
4	3,85	3,85	34,95	65,00	31,00	61,10
5	3,90	3,95	35,00	64,95	31,00	61,00
6	3,90	3,90	35,00	65,00	31,10	61,05

soluției de decapare, după ce fierul a fost mascat cu complexoni III, se obțin aceleași rezultate ca și cînd s-ar fi titrat în amestec de acid clorhidric și acid fosforic în absența sărurilor de fier.

În concluzie, principiul metodei de dozare a HCl și H_3PO_4 din soluția băilor de decapare este următorul:

Pe o probă din soluția diluată la un volum determinat se oxidează fierul cu apă oxigenată și se titrează cu o soluție de complexon III 0,1 M, în prezență de acid sulfosalicilic la pH = 2—3 (tabela 2). La alte

Tabela 2

TITRAREA FIERULUI DIN SOLUȚIA DE $FeCl_3$ 0,1 M CU COMPLEXON III 0,1 M ÎN PREZENȚĂ DE ACID SULFOSALICILIC DUPĂ CE Fe^{2+} A FOST OXIDAT LA Fe^{3+} CU APĂ OXIGENATĂ

Nr. crt.	Soluție de $FeCl_3$ 0,1 M	Complexon III (H_2Y^{2-} 0,1 M)
1	10	10,50
2	10	10,50
3	10	10,50
4	21	21,00
5	21	21,00
6	21	21,00

două probe se adaugă o cantitate corespunzătoare de complexoni III 0,1 M, necesară complexării totale a fierului din soluție și se titrează cu hidroxid de sodiu 0,1 N, prima probă în prezență de verde de brom-crezol, cînd se neutralizează tot acidul clorhidric (inclusiv cel rezultat din reacția de complexare a fierului) și acidul fosforic pînă la prima treaptă de disociere (V_1 cm³). Apoi se titrează a doua probă în prezență de fenolftaleină, cînd se neutralizează tot acidul clorhidric și fosforic inclusiv treapta a doua de disociere (V_2 cm³) (tabela 6).

Pentru a determina factorii soluției de complexon III n_1 și n_2, adică cantitatea de hidroxid de sodiu 0,1 N necesară neutralizării acidului clorhidric rezultat în reacția de complexare a fierului din soluția de analizat, se prepară o soluție-martor formată dintr-un amestec echivalent de clorură feroasă 0,1 M și complexon III. Mai întîi, pe o probă din soluția de clorură feroasă se oxidează fierul cu apă oxigenată și se titrează cu aceeași soluție de complexon III 0,1 M folosită la complexarea fierului din soluția de analizat la pH = 2—3, în prezență de acid sulfosalicilic (v_1) (tabela 2). Se titrează apoi amestecul echivalent de clorură feroasă și complexon III cu soluție de hidroxid de sodiu 0,1 N în prezență de verde de brom-crezol (b_1) și altă probă în prezență de fenolftaleină (b_2) (tabela 3).

Se stabilesc în felul acesta:

$$n_1 = \frac{v_1 \cdot b_1}{a} \tag{3}$$

$$n_2 = \frac{(v_1 + x) \cdot b_2}{a} \tag{4}$$

în care:

$v = v_1 + x$ reprezintă cantitatea de complexon III 0,1 m adăugată la soluția de analizat, cm³;

x — excesul de soluție de complexon III 0,1 m care s-a adăugat la soluția de analizat.

Cunoscînd volumul de hidroxid de sodiu 0,1 N necesar neutralizării acidului clorhidric rezultat din reacția de complexare a fierului în prezență de verde de brom-crezol (n_1) și în prezență de fenolftaleină (n_2) se determină cantitatea de HCl și H_3PO_4 din soluția de analizat folosind următoarele formule:

$$[HCl] = \frac{[(V_2 - n_2) - (V_1 - n_1)]\ 9{,}8 \cdot T}{3{,}99} \tag{5}$$

$$[H_3PO_4] = \frac{\{(V_1 - n_1) - [(V_2 - n_2) - (V_1 - n_1)]\} \cdot 3{,}64 \cdot T}{3{,}99} \tag{6}$$

în care:

V_1 reprezintă volumul de hidroxid de sodiu 0,1 N folosit la titrarea soluției de analizat în prezență de verde de brom-crezol;

V_2 — volumul de hidroxid de sodiu 0,1 N folosit la titrarea soluției de analizat în prezență de fenolftaleină, cm³;

T — titrul soluției de hidroxid de sodiu 0,1 N.

9,8 și 3,99 — echivalenții-gram ai acidului fosforic, respectiv ai acidului clorhidric, mg.

Reactivii

Hidroxid de sodiu 0,1 N.

Verde de brom-crezol soluție 0,04 în alcool 100%.

Fenolftaleină soluție 1% în alcool 25%.

Clorură feroasă soluție 0,1 M (19,883 g $FeCl_2 \cdot 4\ H_2O$ se dizolvă în puțină apă, se trece într-un balon cotat de 1 l și se completează cu apă la semn).

Complexon III (NaEDTA) soluție 0,1 M (37,25 g complexon III se dizolvă în 950 cm³ apă într-un balon

Tabela 3

TITRAREA SOLUȚIEI DE COMPLEXON III 0,1 M ȘI CLORURĂ FEROASĂ 0,1 M + COMPLEXON III 0,1 M CU HIDROXID DE SODIU 0,1 N ÎN PREZENȚĂ DE VERDE DE BROM-CREZOL ȘI FENOLFTALEINĂ

Nr. crt.	H_2Y^{2-} 0,1 M	NaOH 0,1 N		H_2Y^{2-} $FeCl_2$		NaOH 0,1 N	
		VBC	F	0,1 M	0,1 M	VBC	F
1	10,50	0,4	10,50	10,5	10	17,9—0,4 = 17,5	20,00
2	21,00	0,8	21,00	10,5	10	17,9—0,4 = 17,5	20,00
3	21,00	0,8	21,00	21,00	10	18,3—0,8 = 17,5	30,50
4	31,50	1,2	31,50	21,0	10	18,3—0,8 = 17,5	30,50
5	31,50	1,2	31,10	31,50	10	18,7—1,2 = 17,5	41,00
6	10,50	0,4	10,50	31,5	10	18,7—1,2 = 17,5	41,00

Tabela 4

TRAREA SOLUȚIEI HCl + H_3PO_4 + $FeCl_2$ ÎN PREZENȚĂ DE H_2Y^{2-} CU NaOH 0,1 N FOLOSIND VERDE DE BROM-CREZOL ȘI FENOLFTALEINĂ CA INDICATOR

Nr. crt.	Soluția formată din:				NaOH 0,1 N	
	HCl titrat	H_3PO_4 titrat	$FeCl_2$ titrat H_2Y^{2-} 0,1 M	0,1 M	VBC	F
1	10	10	10	10,5	52,50	85,00
2	10	10	10	10,5	53,00	84,80
3	10	10	10	10,5	52,00	85,20
4	10	10	10	21,00	52,50	95,50
5	10	10	10	21,00	52,20	95,50
6	10	10	10	31,5	52,80	106,00

cotat de 1 l se agită pînă la dizolvare completă și se completează la semn cu apă.

Acid sulfosalicilic soluție 10%. Acid clorhidric 1+1. Amoniac soluție ($d = 0{,}91$). Apă oxigenată 10%.

Determinarea factorilor n_1 și n_2 ai soluței de complexon III

Într-un vas conic de 300 cm³ se adaugă 10 cm³ soluție de clorură feroasă 0,1 M, se oxidează cu 1 cm³ apă oxigenată. Se titrează cu soluție de complexon III în prezență de acid sulfosalicilic la pH = 2—3 (a cm³). Se pregătesc apoi două probe din 10 ml soluție de clorură feroasă și „a" cm³ soluție de complexon III 0,1 M și se titrează prima probă în prezență de verde de brom-crezol (b_1 cm³) și a doua probă în prezență de fenolftaleină (b_2 cm³), unde:

$$n_1 = \frac{v_1 \cdot b_1}{10} \qquad (3') \qquad\qquad n_2 = \frac{v \cdot b_2}{10} \qquad (4')$$

în care: $v_1 + x = v$.

Modul de lucru

Cantitatea de aproximativ 200 ml din soluția recoltată din baia de decapare se filtrează printr-o hîrtie de filtru rapidă (bandă neagră), aruncînd primele porțiuni de filtrat. Se ia o parte alicotă de 50 cm³, se trece într-un balon cotat de 500 cm³, se completează cu apă la semn și se omogenizează. Din soluția astfel pregătită se ia o parte alicotă de 10 cm³ și se trece într-un balon conic (Erlenmayer) de 300 cm³. Se adaugă 1 cm³ apă oxigenată și se agită. Apoi se verifică pH-ul soluției cu hîrtie pH și se corectează cu acid clorhidric și soluție de amoniac la pH = 2—3. Se adaugă 1 ml acid sulfosalicilic cînd soluția trebuie să devină roșie. Se titrează fierul ca soluție de complexon III 0,1 M pînă la virajul indicatorului de la roșu la galben-verzui (V_1 cm³).

Tabela 5

DIFERENȚA CARE ILUSTREAZĂ POSIBILITATEA TITRĂRII AMESTECULUI DE ACID CLORHIDRIC ȘI FOSFORIC ÎN PREZENȚA SĂRURILOR FEROASE CÎND FIERUL SE COMPLEXEAZĂ CU COMPLEXON III

Indicator	NaOH 0,1 M ml
VBC	52,50 — 17,50 = 35,00
F	85,00 — 20,00 = 65,00 95,50 — 30,50 = 65,00 106,00 — 41,00 = 65,00

La alte două probe de 10 cm³ se adaugă $v = v_1 + x$ cm³ soluție de complexon III 0,1 M și se titrează cu hidroxid de sodiu 0,1 N; prima probă în prezența a 2—3 picături de verde de bromcrezol pînă la schimbarea coloratiei soluției de la galben la albastru, (V_1 cm³) de hidroxid de sodiu folosită la titrare; a doua probă se titrează în prezența a 2—3 picături de fenolftaleină, pînă la schimbarea coloratiei soluției de la galben la roz (V_2 cm³).

Calcularea rezultatelor

Cantitatea de acid clorhidric și acid fosforic se calculează utilizînd formulele (3), (4), (5) și (6) ținînd cont de diluțiile efectuate și de faptul că titrarea se face cu soluție de hidroxid de sodiu exact 0,1 n, obținînd:

$$[H_3PO_4] = 9{,}8\ [(V_2 - n_2) - (V_1 - n_1)]\ \text{g/l}$$

$$[HCl] = 3{,}64\ \{(V_1 - n_1) - [(V_2 - n_2) - (V_1 - n_1)]\}\ \text{g/l}.$$

Tabela 6

TITRAREA AMESTECULUI DE HCl ȘI H_3PO_4 ÎN ABSENȚĂ DE $FeCl_2$ ȘI ÎN PREZENȚĂ DE $FeCl_2$, VARIIND CANTITATEA DE ACID CLORHIDRIC

Nr. crt.	HCl titrat	H_3PO_4 titrat	NaOH 0,1 N		$+FeCl_2$ 0,1 M	$+H_2Y^{2-}$ 0,1 M	NaOH 0,1 N	
			VBC	F			V_1(VBC)	V_2 (F)
1	10	10	35,00	65,00	10	10,5	52,50	85,00
2	20	10	38,90	68,90	10	10,5	56,40	88,90
3	40	10	46,70	76,70	10	10,5	64,20	96,70
4	60	10	54,50	84,50	10	10,5	72,00	104,50
5	80	10	62,30	92,30	10	10,5	79,80	112,20
6	100	10	70,10	100,10	10	10,5	80,60	120,10

Bibliografie

Liteanu, C. Chimie analitică cantitativă. Volumetria. Ed. didactică și pedagogică, București, 1964.

Am reținut

pentru dumneavoastră...

Dezvoltarea în perspectivă a industriei chimice constituie obiectul a numeroase studii de prognoză efectuate de institute de specialitate. În numărul 5/1970 al Revistei de Chimie au fost prezentate principalele concluzii ale unor astfel de studii efectuate în Anglia și S.U.A. Pentru o informare cît mai completă, în acest număr se indică principalele concluzii ce se desprind din studiile similare efectuate în alte țări.

Astfel, Societatea elveţiană Prognos a efectuat un studiu privind evoluția economiei și a populației din următoarele țări ale Europei Occidentale: R. F. a Germaniei, Franța, Italia, Olanda, Belgia, Luxemburg, Norvegia, Suedia, Danemarca, Elveția, Austria, Anglia, din care rezultă că, în anul 1985, numărul consumatorilor din aceste țări va atinge 308 mil. locuitori, față de 267 mil. în anul 1965, la un număr total de salariați de 116,5 mil., față de 111,5 mil. în anul 1965.

În ceea ce privește numărul de salariați din industria chimică, ritmul de creștere al acestuia este și mai redus, în Franța acesta fiind prevăzut a crește de la 460 000 în 1965 la 545 000 în 1985, în următoarele condiții: în perioada 1965—1975 creșterea medie anuală va atinge 1,2% în perioada 1975—1980 se întrevede o menținere a nivelului atins în anul 1975, iar în perioada1980—1985 se întrevede o reducere a numărului de salariați cu un indice mediu anual de 0,8%.

Creșterea producției industriei chimice în anul 1985, luînd anul 1965 = 100, se prevede a fi următoarea:

Olanda	776
Italia	625
R. F. a Germaniei	530
Franța	476,9
Anglia	320,7

Productivitatea muncii în industria chimică, considerînd nivelul productivității din anul 1965 = 100, se prevede a atinge în anul 1985:

Olanda	436,6
Italia	420,2
R. F. a Germaniei	413,6
Franța	386,8
Anglia	303,6
Belgia	296,5
Luxemburg	296,5

În întreaga producție de bunuri materiale, diferitele sectoare de producție își vor schimba în anii care urmează prevederile actuale. În acest sens se prevede ca în anul 1985 ponderile produselor agricole nu va depăși 4% din întreaga producție de bunuri materiale, iar cea a industriei extractive 1%. În schimb, producția de produse industriale va depăși peste 50% din întreaga producție de bunuri materiale. În această conjunctură se prevede ca industria chimică să realizeze singură în anul 1985 peste un sfert din întreaga producție industrială, iar împreună cu industria petrochimică și de materiale plastice peste o treime din întreaga producție industrială.

Creșterile aparent disproporționate ale producției industriei chimice din țările din vestul Europei se datoresc, în principal, structurilor diferite ale industriei chimice din aceste țări.Astfel, creșterea rapidă a industriei chimice din Olanda și Italia se datorește, după părerea specialiștilor, faptului că producția acestora se dezvoltă pînă la produse finite vandabile pe piața bunurilor de consum, în timp ce indicele de creștere relativ redus al industriei chimice din Anglia este explicat prin faptul că, în această țară, dezvoltarea industriei este axată pe produsele chimice de bază și pe produse intermediare. În ceea ce privește industria chimică a R. F. a Germaniei, se apreciază că ponderea acesteia în ansamblul industriei chimice vest-europene va crește în anii care urmează de la 25%, în anul 1965, la peste 27,5%, în anul 1985. Dintr-un alt studiu de perspectivă efectuat în R. F. a Germaniei, rezultă că industria chimică a acestei țări se va dezvolta cu un indice mediu anual de 7%, care va permite realizarea unei dublări a producției în perioada 1970—1980.

Pentru studiile de perspectivă privind dezvoltarea industriei chimice se folosesc următoarele două metode:

— Studiul pieței unui anumit produs finit.

— Studiul privind dezvoltarea în ansamblul industriei chimice.

Prima metodă este destul de precisă pentru perioade de timp relativ scurte, în timp ce a doua poate fi utilizată pentru perioade mai mari de timp în condiția studierii influenței dezvoltării tuturor celorlalte ramuri ale economiei asupra industriei chimice. Institutul Battelle din Geneva a încercat să elaboreze o metodă combinată care să elimine dezavantajele celor două metode menționate și care constă din determinarea influențelor pe care le creează relațiile tehnologice dintre produsele chimice, precum și relațiile dintre produsele chimice și diversele sectoare consumatoare. Pentru realizarea unui astfel de program este necesară studierea în paralel atît a procedeelor tehnologice pentru obținerea produselor chimice, cît și studiul pieţelor de consum. O astfel de metodă poate servi la luarea deciziilor de investiții și de orientare a cercetării pentru perioadele următoare. Cu ajutorul acestei metode se poate determina și evoluția prețurilor produselor chimice în anii care urmează.

O problemă viu disputată în cadrul studiilor de perspectivă o constituie cea a capacității de producție a noilor instalații. Atracția pe care o prezintă capacitățile mari de producție nu mai este contestată de nimeni. Problema care se pune în prezent este aceea a găsirii momentului celui mai oportun pentru realizarea unei noi instalații pentru un produs dat. În general se consideră rațională atacarea investiției pentru o nouă instalație atunci cînd cea în funcțiune este solicitată la peste 80% din capacitate. În R. F. a Germaniei se merge pe altă concepție, și anume instalațiile sînt exploatate la întreaga capacitate, iar o parte din producție se vinde în eventuală pierdere în țările slab dezvoltate atît timp cît cererea internă sau pe pieţele europene nu acoperă capacitatea. În S.U.A. se preconizează, pentru realizarea unor capacități temporare suplimentare, în perioadele în care capacitățile în funcțiune nu acoperă cererile și în care noile instalații sînt în curs de construcție, nedemontarea instalațiilor scoase din funcțiune. Deși motivul principal al dezafectării unor instalații este cel al nerentabilității acestora, ca urmare a apariției unor instalații noi cu capacități de producție mai mari sau cu tehnologii mai economice, se consideră că ele pot fi puse în funcțiune în scurtele perioade de timp în care

capacităţile în funcţiune nu pot acoperi cererile, întrucît în aceste perioade preţul de vînzare al produsului fiind în creştere face vandabilă producţia instalaţiilor dezafectate fără pierderi. Produsele de bază ale industriei chimice care s-au bucurat de cea mai mare atenţie în cadrul studiilor de perspectivă sînt îngrăşămintele, monomerii şi polimerii.

Amoniacul, produsul de cel mai mare tonaj al industriei petrochimice, a atins în ţările din vestul Europei un nivel de producţie de 6,3 mil. t în anul 1968; 87% din această producţie a fost destinată industriei de îngrăşăminte chimice şi 13% altor scopuri. Nivelul capacităţilor viitoarelor instalaţii pare a fi de 1 500 t/zi în S.U.A şi de 1 300 t/zi în Europa, instalaţiile de 2 500 pînă la 4 000 t/zi nefiind întrevăzute decît după anul 1980. În ceea ce priveşte acidul fosforic, tendinţele de gigantism apar mai nete în S.U.A. decît în Europa. Astfel, în timp ce cea mai mare uzină din Franţa dispune de o capacitate de 165 000 t/an în S.U.A., instalaţiile mai mici de 200 000 t/an se dezafectează. Ca urmare a posibilităţilor recent create de transport al acidului fosforic pe cale maritimă, capacitatea instalaţiilor de acid fosforic este în continuă creştere. Astfel, în Mexic s-a construit o instalaţie de 300 000 t/an, care va alimenta India, Filipinele, America de Sud şi Europa.

O altă variantă interesantă de dezvoltare a capacităţilor de producţie în industria îngrăşămintelor fosfatice a fost preconizată de Tennessee Valley Authority. Aceasta constă din amplasarea unor centrale nucleare în apropierea minelor de fosfaţi, care să permită obţinerea fosforului elementar pe cale termică în condiţii foarte avantajoase. Această metodă va deveni larg răspîndită, după părerea specialiştilor, în deceniul 1980—1990.

Dinamica producţiei de acid fosforic, exprimată în mii tone P_2O_5, în cîteva ţări europene pînă în anul 1975 este următoarea:

Ţări	1967	1975
Franţa	400	550—600
Anglia	400	500
Italia	250	peste 500
R. F. a Germaniei	300	400
Belgia	250	peste 400
Olanda	140	peste 500
Spania	25	350
Grecia	90	170
Turcia	0	450
R. P. Polonă	0	350
R. S. F. Iugoslavia		500
R. P. Bulgaria	110	310

În general, se remarcă o creştere anuală de 5% a producţiei de P_2O_5, cu excepţia ţărilor socialiste, unde indicele de creştere al producţiei este de circa 15% şi al ţărilor din bazinul mediteranian unde indicele de creştere al producţiei este, de asemenea, mai mare decît în ţările vest-europene. O excepţie la această situaţie apare în Belgia şi Olanda, unde dublarea producţiei este preconizată în principal pentru export.

Industria petrochimică a cunoscut în ultimii ani o dezvoltare extrem de rapidă în majoritatea ţărilor industrializate.

Pe baza unor estimări recente, consumul mondial de petrol va creşte de la 1,78 miliarde t în anul 1967 la 5,3 miliarde t în 1985 şi, respectiv, 8,25 miliarde t în anul 2000. Se consideră că această evoluţie este determinată, în principal, de creşterea consumului de carburanţi pentru vehicule şi de industria petrochimică, care este chemată să satisfacă în măsură tot mai largă producţia de materii prime necesare industriei bunurilor de larg consum. În ţările din vestul Europei, producţia de etilenă a crescut în numai 10 ani de la 156 000 t (1958) la peste 3 mil. t (1968). La nivelul anului 1980, consumul de etilenă este prevăzut a atinge 10 mil. t, din care 70% vor fi utilizate în sectorul materialelor plastice, 15% în sectorul fibrelor sintetice şi restul de 15% în alte scopuri, ca, de exemplu, pentru fabricarea etilenoxidului. Pe baza unui studiu de perspectivă, elaborat de societatea Lummus, necesarul de etilenă, exprimat în milioane de tone, este următorul:

	1970	1975	1980
Total ţări capitaliste	15,5	27	43
din care:			
S.U.A.	7	11	16
Europa de vest	5	9	13
Japonia	3,5	7	14

În ceea ce priveşte capacitatea instalaţiilor, dacă în prezent în Europa capacităţi de ordinul a 350 000 pînă la 450 000 t sînt considerate normale, pentru perioada 1975—1980 se apreciază că acestea vor creşte pînă la 750 000 t/an. Din studiile şi proiectele de dezvoltare efectuate în diferite ţări, rezultă că ritmul de dezvoltare al producţiei de etilenă va fi mai intens în perioada 1970—1975 decît în perioada 1975—1980.

Consumul mare de produse petrochimice se datoreşte, în principal, creşterii consumului de materiale plastice, conform unui studiu întocmit de SEMA-SEDIC. Consumul de materiale plastice în ţările din vestul Europei, exprimat în milioane de tone, este următorul:

	1968	1972	1975
Total	6,2		15,5
din care:			
termoplaste	4	7,5	11
din care:			
— policlorură de vinil	1,5	2,8—3	3,5—4
— polistiren şi copolimer	0,5	1	1,35
— polietilenă şi polipropilenă	1,8	1,8	4—5
termorigide	1,9		4
alţi polimeri	0,2		0,45

Pe baza unui studiu efectuat de experţii societăţii British Petroleum, rezultă că în deceniul care urmează industria petrochimică se va dezvolta cu un indice mediu anual de creştere a producţiei de 12%, ca urmare a creşterii producţiei principalului consumator al acestei industrii, şi anume a industriei materialelor plastice cu un indice de creştere similar. Industria materialelor plastice a prezentat fenomene interesante de dezvoltare în ultimele două decenii atît din punctul de vedere al dinamicii de producţie, cît şi al preţului de cost. Sub acest ultim aspect, ca urmare a introducerii unor tehnologii noi în industria petrochimică şi în cea a monomerilor, industria materialelor plastice a devenit sectorul cu cele mai mari reduceri de preţuri. Astfel, considerînd nivelul de preţuri al anului 1954 = 100 pentru materialele plastice, în anul 1966 preţul mediu al acestora a atins numai 74, iar de atunci, pentru anumite produse, preţurile au fost reduse în continuare, aşa încît experţii apreciază că şi în deceniul următor asemenea reduceri fiind posibile, consumul de produse va spori, şi, ca urmare, se va dezvolta şi industria petrochimică, principala furnizoare de monomeri.

Pe baza unui studiu de perspectivă întocmit de societatea Shell, perspectivele policlorurii de vinil, în milioane de tone, în țările din vestul Europei, sînt următoarele:

	1969	1970	1971	1972	1975
Capacități	2,537	2,819	3,200	3,650	
Producție	2,300	2,600	2,900	3,200	
Consum	2,100	2,400	2,700	3,000	4,100
Excedent de capacitate de producție	0,2	0,2	0,2	0,2	

Conform aceloraşi surse, perspectivele producției şi a consumului de polietilenă de presiune înaltă în țările Pieței Comune exprimate în mii tone, sînt următoarele:

	1964	1965	1967	1970	1971	1972	1975
Capacitate	380	510	870	1 800	2 140	2 200	—
Producție	351	450	738	1 130	1 450	1 760	2 350
Consum	310	400	580	—	1 200	1 360	1 950
Export net	41	50	158	125	250	400	400

Consumul de polietilenă de presiune înaltă, exprimat în procente din consumul mondial este, conform aceloraşi surse, următorul:

	1955	1960	1965	1970	1975
S.U.A.	64	44	38	30	25
Europa de vest	24	32	32	30	28
din care:					
Piața Comună	12	18	18	18	17
Japonia	2	7	10	11	11
Restul lumii	10	17	20	29	36

Din analiza acestei tabele rezultă în mod evident că în industria petrochimică mondială țările capitaliste puternic industrializate pierd în perspectivă ponderea pe care au deținut-o, în favoarea ponderii mereu în creştere a producției țărilor socialiste.
Astfel, în decursul a numai 20 de ani, ponderea S.U.A. în producția mondială de polietilenă scade de la 64 la 25%, în timp ce ponderea țărilor socialiste, a căror producție se dezvoltă într-un ritm mult mai susținut, în anii care urmează va creşte de peste 3,5 ori.
În ceea ce priveşte consumul de elastomeri, care se bazează integral pe dezvoltarea petrochimiei, dinamica producției în țările Pieței Comune, se prezintă, conform aceloraşi surse, după cum urmează:

	1965		1968		1970		1975	
	10^3t,	%	10^3t,	%	10^3t,	%	10^3t,	%
Cauciuc natural	404	40	443	36	425	33	513	27
Cauciuc butadienstirenic	361	36	458	37	494	38	735	39
Cauciuc polibutadienic	40	4	62	5	86	6,5	147	8
Cauciuc poliizoprenic	15	1,5	26	2	54	4	110	6
Alți elastomeri	191	18,5	236	20	237	18,5	378	20
Total elastomeri sintetici	607	60	782	64	871	67	1 370	73
Total elastomeri	1 011	100	1 225	100	1 296	100	1 883	100

Din analiza acestei tabele rezultă că în țările Pieței Comune ponderea cauciucului natural va scădea în cincinalul care urmează de la 33 la 27% din consumul total de elastomeri. Dintre cauciucurile sintetice, cel cu indicele cel mai mare de creştere este cauciucul poliizoprenic, urmat de cel polibutadienic.
Un alt domeniu important, în care industria petrochimică este principalul furnizor, este industria fibrelor chimice, al cărei consum mondial este prevăzut a atinge 12 mil. t în anul 1980. În țările din vestul Europei, ținînd seama de creşterea populației şi de creşterea venitului național, consumul de fibre chimice va creşte în cincinalul care urmează cu 15—20%. Trebuie remarcat faptul că acest indice de creştere aparent redus reprezintă de fapt mult mai mult, datorită următoarelor cauze:

— reducerea continuă a greutății îmbrăcămintei;

— utilizarea unor fibre cu o uzură foarte redusă, care prelungeşte considerabil durata de utilizare a țesăturilor şi a tricotajelor.

În prezent, din consumul total de fibre al țărilor industrializate, aproximativ 77% este asigurat de fibrele naturale şi de cele artificiale, fibrele sintetice acoperind abia 23% din consumul total de fibre. În perspectivă, creşterea consumului de fibre naturale, artificiale şi sintetice se întrevede a fi foarte diferențiată. Astfel, lîna se va menține la sfîrşitul anului 1975 la nivelul consumului actual, eventual cu o uşoară creştere, iar bumbacul, a cărui creştere nu va depăşi în aceeaşi perioadă 5%, va fi depăşit de fibrele poliesterice.
Fibrele celulozice vor creşte în aceeaşi perioadă cu numai 1% limitîndu-se utilizările lor atît în producția de țesături, cît şi în cea de articole tehnice.
Fibrele sintetice, în schimb, vor cunoaşte indici mult mai mari de creştere. Numai în anul 1969 sporul anual de producție a fibrelor sintetice a variat, după natura acestora, între 11 şi 26%. În tabela următoare se indică producția mondială de fibre sintetice, în anul 1969, pe tipuri, exprimată în mii t, şi indicele de creştere al producției, în comparație cu anul 1968:

Fibre poliamidice	1 801	11%
Fibre poliesterice	1 352	26%
Fibre poliacrilice	851	16%
Alte fibre	370	15%
Total fibre	4 374	16%

În perspectivă se apreciază că acești indici vor suferi modificări, în funcție de prețul de cost şi de proprietățile fibrelor, deşi în ultimii doi ani a apărut o oarecare stabilitate în prețul fibrelor sintetice. Astfel, în ceea ce priveşte fibrele poliamidice, datorită faptului că nu se întrevede posibilitatea reducerii prețului de cost, ele vor fi înlocuite în multe domenii de utilizare cu fibrele poliesterice, care, în anii viitori, se vor situa, ca preț şi tonaj, la acelaşi nivel cu bumbacul. Dinamica de producție a fibrelor poliacrilice se va situa între cea a poliesterilor şi cea a poliamidelor, deşi experții consideră că pentru fibrele poliacrilice domeniile de utilizare sînt departe de a fi epuizate.
În sfîrşit, un ultim domeniu ce se profilează a deține tonaje importante în industria petrochimică este cel al hîrtiei sintetice. Dacă pînă în prezent hîrtia a fost înlocuită cu polimeri sintetici în ambalaje, ea nu a putut fi practic înlocuită în tipar. Cunoscute fiind criza tot mai acută de celuloză în țările puternic industrializate şi consumul mereu în creştere al hîrtiei pentru presă şi tipărituri, apariția hîrtiei sintetice va constitui în deceniul care urmează o adevărată revoluție în utilizarea tradițională a celulozei pentru hîrtia de scris.
În acest sens, este de menționat un procedeu japonez pentru fabricarea unor foi de polistiren care se prezintă ca aspect ca o hîrtie de scris de calitate superioară şi pentru care în prezent se pun la punct cerneluri de imprimare corespunzătoare.
Prima instalație de hîrtie sintetică pusă în funcțiune anul trecut, îşi măreşte capacitatea de producție în acest an la 30 000 t/an şi se apreciază că acesta este abia la început.

Cinci procedee larg răspîndite pentru fabricarea acidului azotic au fost analizate succint din punctul de vedere al indicatorilor tehnico-economici în numărul 5/1970 al Revistei de Chimie. Pentru a epuiza această sumară analiză, în cele ce urmează sînt analizate în continuare alte cinci procedee nu mai puțin răspîndite, în instalațiile recent construite. Procedeul Pechiney Saint Gobain — Pintsch Bamag, pus la punct în ultimul deceniu în patru variante, este aplicat în 14 instalații industriale, avînd capacități între 100 şi 1 100 t/zi

acid azotic 100%, livrat în concentrații variind între 56 și 69%. Cele patru variante tehnologice sînt următoarele:

— oxidarea la presiunea atmosferică și absorbția la presiune medie (simbol N + M);

— oxidarea și absorbția la presiune medie (simbol M+M);

— oxidarea la presiune medie și absorbția la presiune înaltă (simbol M + H);

— oxidarea la presiune înaltă și absorbția la presiune înaltă (simbol H + H).

În general, se recomandă ca în instalațiile pînă la 600 t/zi să se adopte primele două variante, ultimele două devenind avantajoase pentru instalații între 600 și 1 200 t/zi acid azotic.

Randamentele în azot, globale și pe secții, oxidarea și absorbția pentru fiecare din cele patru variante tehnologice sînt indicate în tabela următoare:

	N+M	M+M	M+H	H+H
Randamentul global, %	97	96	96	95
Randamentul la oxidare, %	98	97	97	96
Randamentul la absorbție, %	99	99	99	99

Sitele folosite pentru oxidare, confecționate dintr-un aliaj conținînd 90% platină și 10% rodiu, au diametrul sîrmei de 0,06 mm pentru oxidarea la presiune normală și medie și de 0,067 mm pentru oxidarea la presiune înaltă.

Pierderile de platină pentru oxidare, exprimate în miligrame de aliaj la tona de acid azotic, sînt următoarele:

Oxidarea la presiune normală	45
Oxidarea la presiune medie	130
Oxidarea la presiune înaltă	300

În ceea ce privește recuperarea platinei, aceasta se realizează în proporție de 50—70%, în funcție de presiunea de lucru și de tipul de filtre folosite.

Concentrația maximă la care se poate obține acidul azotic, prin procedeele menționate, este de 70%, conținutul în oxizi de sub 0,01%, iar conținutul în fier sub 0,5 mg/l. Instalațiile pot fi operate 340—345 de zile anual. Pentru prevenirea scăderii randamentului la oxidare, instalațiile trebuie oprite pe timp de 2—3 zile, după o funcționare continuă de 3 luni, pentru curățarea sau înlocuirea sitelor. În ceea ce privește flexibilitatea instalațiilor, acestea pot funcționa cu o capacitate de producție ce poate varia între 0,6 și 1,15 din capacitatea nominală.

Structura prețului de cost pentru o instalație de 100 000 t/an acid azotic 100%, livrat la o concentrație de 67%, pornind de la următoarele prețuri pentru materii prime și utilități, exprimate în dolari/t, este următoarea:

Amoniac	40 $/t
Catalizator	4 $/g
Apă tehnologică	0,2 $/m³
Energie electrică	1 ¢/Wh
Apă de răcire	0,7 ¢/m³
Apă dedurizată	0,2 $/m³
Abur de joasă presiune	1,2 $/t
Abur de înaltă presiune	2 $/t

Costul instalației la limita bateriei este calculat pe piața R. F. a Germaniei și are inclus și costul engineering-ului. El reprezintă în total 2,4 mil. dolari pentru N + M, 2,1 mil. dolari pentru M + M, 2,07 mil. dolari pentru M + H și 1,65 mil. dolari pentru H + H. Amortizarea investiției este calculată a se realiza în cinci ani.

Procedeul Hoko, pus la punct de Pechiney Saint-Gobain în colaborare cu Pintsch Bamag, permite obținerea simultan a acidului azotic concentrat (98—99%) și a acidului azotic diluat (pînă la 65%). În funcție de condițiile locale, respectiv de prețul amoniacului, al platinei, al energiei electrice și al aburului, se alege presiunea medie (5 at) sau presiunea înaltă (10 at). Cantitatea de acid concentrat poate fi de maximum 60% din producția totală. Consumurile specifice de materii prime și utilități, pe tona de acid azotic 100%, pentru o instalație de 500 t/zi, cu un raport dintre acidul azotic concentrat și cel diluat de 55 la 45%, sînt următoarele:

Amoniac	288 kg
Platină (cu recuperare)	120 mg
Apă de răcire	200 m³
Energie electrică	195 kWh
Oxigen (100%)	99 kg
Apă dedurizată	0,38 m³
Abur debitat în rețea	360 kg

Conținutul în oxizi de azot al acidului azotic produs nu depășește 0,2%.

Procedeul SBA (Société Belge de l'Azote) permite obținerea de acid azotic de 60 sau de 70%, folosind pentru oxidare presiunea de 3 at, iar pentru absorbție presiuni între 7 și 9 at. În cazul obținerii de acid azotic de 70% este necesară o instalație frigorifică ce funcționează cu amoniac. Cantitatea de catalizator introdusă în soba de oxidare este de 2,4 kg platină/h/t de acid azotic 100%. Productivitatea sobei de oxidare este de 1,4 t acid azotic 100%/h/m² de secțiune. Flexibilitatea instalației este determinată de flexibilitatea compresorului centrifugal cu două trepte folosit pentru aer și pentru gazele oxidate și variază între 0,6 și 1,5 din capacitatea nominală.

Structura prețului de cost pentru o instalație de 100 000 t/an acid azotic de 100% este următoarea:

	Acid de 60%		Acid de 70%	
	consum specific	cost, $/t	consum specific	cost, $/t
Amoniac	0,288 t	11,52	0,290	11,60
Catalizator	0,10 g	0,40	0,10 g	0,40
Apa tehnologică	0,36 m³	0,07	0,135 m³	0,03
Total cost materii prime		11,99		12,03
Energie electrică	12 kWh	0,12	12 kWh	0,12
Apă de răcire	220 m³	1,54	220 m³	1,54
Apă dedurizată	0,1 m³	0,02	0,1 m³	0,02
Abur	0,05 t	—0,1	0,05 t	—0,10
Total utilități		1,58		1,58
Manoperă totală		2,74		2,74
Amortizări		5,00		5,00
Total preț cost		21,31		21,35

PROCEDEU

	N + M		M + M		M + H		H + H	
	consum specific	cost, $/t	consum specific	cost, $/t	consum specific	cost, $/t	consum specific	cost, $/t
Amoniac	0,278	11,12	0,281	11,24	0,281	11,24	0,284	11,36
Catalizator	45 mg	0,18	130 mg	0,52	130 mg	0,52	300 mg	1,20
Apă tehnologică	0,2	0,04	0,2	0,04	0,2	0,04	0,2	0,04
Total materii prime		11,34		11,80		11,80		12,60
Energie electrică	18 kWh	0,18	12 kWh	0,12	10 kWh	0,10	9 kWh	0,09
Apă de răcire	143	1	143	1	156	1,09	157	1,10
Apă dedurizată	0,71	0,14	0,75	0,15	0,42	0,08	0,40	0,08
Abur de joasă presiune	0,05	0,06	0,05	0,06	0,06	0,07	0,13	0,16
Abur de înaltă presiune	0,70	—1,4	0,74	—1,48	0,42	—0,84	0,46	—0,92
Total manoperă		1,44		1,32		1,30		1,22
Amortizări		4,80		4,20		4,14		3,70
Total preț cost		17,56		17,17		17,74		18,03

Costul instalației la limita bateriei este estimat la 2,5 mil. dolari. În perioada 1955—1965 procedeul a fost aplicat în șapte instalații cu capacități variind între 40 și 110 000 t/an acid azotic 100%.

Procedeul UGINE-Kuhlman se caracterizează prin faptul că oxidarea decurge la presiunea atmosferică cu aer preîncălzit, iar adsorbția decurge la presiunea de 5,5 at. Pierderile de platină sînt de circa 45 mg/t de acid azotic, fără nici un sistem de recuperare. Procedeul a fost aplicat în 20 de instalații cu capacități variind între 70 și 350 acid azotic 100%/zi. Concentrația acidului azotic obținut poate varia între 60 și 70%.

Costul unei instalații de acid azotic de 100 000 t/an 100% funcționînd la 5,5 at și obținînd un acid de 67% este de 2,2 mil. dolari.

Structura prețului de cost al tonei de acid azotic într-o astfel de instalație este următoarea:

	Consum specific	Cost, $/t
Amoniac	0,278	11,11
Catalizator	0,045	0,18
Apă tehnologică	0,160	0,03
Total materii prime		11,32
Energie electrică	14 kWh	0,14
Apă de răcire	100 m³	0,70
Apă deionizată	0,4 m³	0,08
Abur de 20 at	—0,23 t	—0,46
Total cost utilități		0,46
Rest cheltuieli		6,20
Total preț de cost		17,98

Procedeul Uhde se caracterizează printr-un randament de absorbție de 99% și prin faptul că, în funcție de capacitate, prezintă trei variante de oxidare, și anume la presiune atmosferică, la presiune medie (4—6 at) și la presiune înaltă (8—10 at). Durata de utilizare a sitei de platină și capacitatea maximă a instalațiilor în funcție de cele trei trepte de presiune sînt următoarele:

Presiune atmosferică	7—10 luni	70 000 t/an
Presiune medie	4— 6 luni	120 000 t/an
Presiune înaltă	2— 3 luni	180 000 t/an

Costul unei instalații de 300 t/zi acid azotic 100%, realizat la concentrații de 60%, în funcție de variantele tehnologice la limita bateriei, este următorul:

— 2,6 mil. dolari pentru N + M
— 2,45 mil. dolari pentru M + M
— 2,1 mil. dolari pentru H + H

Structura prețului de cost în cele trei variante, în dolari pe tonă, este următoarea:

În ceea ce privește alegerea variantei tehnologice celei mai avantajoase, trebuie avute în vedere următoarele aspecte:

— în cazul în care se urmărește realizarea celei mai mici cote de amortizare (investițiile sînt scumpe) se preferă varianta H + H;

— această variantă apare, de asemenea, interesantă cînd prețul amoniacului este redus;

— în condițiile actuale din Europa de vest, cea mai rațională apare varianta M + M;

— concentrații de aproximativ 69% se obțin în variantele N + M. În varianta H + H se obțin concentrații între 66 și 68%, iar în varianta M + M se obțin concentrații de 6′—66%.

Pentru obținerea unui acid azotic de 98—99%, oxidarea amoniacului decurge cu adaos de oxigen sub presiune.

Consumurile specifice de materii prime și utilități pentru o tonă de acid azotic (100%) livrat la 98—99% sînt următoarele:

Amoniac lichid	0,284 t
Oxigen, Nm³	125
Apă de răcire	210 m³
Energie electrică	350 kWh
Apă dedurizată	0,52 m³
Abur debitat în rețea	0,44 t
Pierderi de platină	0,05 g
Randament în azot	95%

Prin acest procedeu s-au pus în funcțiune instalații cu capacități de producție de pînă la 200 t/zi acid azotic 98%.

Din studiile făcute rezultă că instalațiile ce folosesc acest procedeu și au capacități de producție de peste 50 t/zi sînt mai economice decît cele în care acidul azotic se concentrează cu ajutorul acidului sulfuric.

În industria îngrășămintelor fosfatice sînt de semnalat cîteva progrese importante. O tehnologie nouă pentru fabricarea acidului fosforic pe cale umedă o constituie realizarea unui reactor izoterm, care implică un efort de investiții mai redus și un randament de extracție a P_2O_5 superior, în comparație cu procedeele convenționale. Rezultatele obținute într-o instalație semiindustrială, cu o capacitate de producție de 25 t/zi acid fosforic (100% P_2O_5), după o experimentare ce a avut loc la Bekersfield — California, permite industrializarea acestui procedeu. În acest procedeu, roca fosfatică care, în cursul acestei experimentări a avut 30,8% P_2O_5 este adusă cu ajutorul unui transportor într-un vas de preamestecare în care este amestecată cu o soluție diluată de acid fosforic provenită din faza finală a procesului, pentru a forma un șlam. Acesta, după formare, este trimis în reactorul izoterm, care este cilindric, vertical, cauciucat și prevăzut în interior cu un dispozitiv central de amestecare și cu un difuzor pentru recircularea masei. Elicea amestecătorului este confecționată din oțel inoxidabil. Alimentarea cu șlam a reactorului se face de la partea centrală a fundului acestuia, iar acidul sulfuric este introdus pe la partea superioară și pulverizat pe suprafața masei de reacție. Datorită recirculării foarte puternice a masei de reacție, sub acțiunea dispozitivului de amestecare, masa de reacție este omogenizată în foarte scurt timp după introducere. Pulverizarea masei de reacție cu acid sulfuric la interfața lichid-gaz are ca scop evitarea formării de spume.

	N + M consum specific	$/t	M + M consum specific	$/t	H + H consum specific	$/t
Amoniac	0,2788 t	11,15	0,284 t	11,36	0,2886	11,54
Catalizator	0,05 g	0,20	0,11 g	0,44	0,25	1,00
Apă tehnologică	0,35 m³	0,07	0,35 m³	0,07	0,35 m³	0,07
Total materii prime		11,42		11,87		12,61
Energie electrică	10 kWh	0,10	10 kWh	0,10	9 kWh	0,09
Apă de răcire	170 m³	1,19	170 m³	1,19	150 m³	1,05
Apă dedurizată	0,44 m³	0,09	0,60 m³	0,12	0,44 m³	0,09
Abur	0,39 t	—0,78	0,53 t	—1,06	0,38 t	—0,76
Total utilități		0,60		0,35		0,47
Manoperă totală		1,20		1,16		1,06
Amortizări		4,80		4,60		4,05
Total preț cost,		18,02		17,98		18,19

În acest procedeu, pentru atacul șlamului, acidul sulfuric utilizat poate avea concentrația de 93%, fapt ce reduce necesitatea utilizării unor schimbătoare de căldură folosite la preluarea căldurii de diluare.
Căldura de reacție rezultată din atacul rocilor fosfatice cu acid sulfuric este evacuată continuu din reactor prin evacuarea vaporilor de apă. În acest sens, reactorul este ținut sub vid prin cuplarea la o pompă de vid prevăzută cu un condensator barometric.
Reactorul poate fi exploatat între limite foarte largi de temperaturi, fapt ce permite determinarea condițiilor optime de obținere a acidului fosforic concentrat paralel cu formarea cristalelor de gips. Procedeele convenționale de fabricare a acidului fosforic nu permit o asemenea flexibilitate.
Gazele reziduale ce rezultă în timpul reacției fiind absorbite în apă în condensatorul barometric, instalația nu necesită utilaje suplimentare pentru purificarea gazelor care să evite poluarea atmosferei în timpul funcționării. Din reactor, masa de reacție rezultată este evacuată continuu într-un vas intermediar, din care este trimisă într-un separator centrifugal, pentru separarea acidului fosforic de gips. Apele de spălare ale gipsului antrenează acidul fosforic reținut în acesta, formînd un acid fosforic diluat, care este folosit la prepararea șlamului. Întreaga instalație respectiv atît reactorul, cît și separatorul pot fi operate de un singur operator. Din experimentările efectuate rezultă că instalația poate fi operată continuu timp de 4—6 săptămîni, fără să necesite opriri pentru curățire sau reparație. Se afirmă că, în comparație cu procedeele convenționale, instalația descrisă avînd un reactor izoterm necesită un volum de investiții mai redus cu 10—12%, iar costurile de operare sînt mai reduse cu 15—16%. De asemenea, se afirmă că, datorită numărului relativ redus de echipamente în mișcare, cheltuielile de întreținere sînt, de asemenea, mai reduse față de instalațiile de acid fosforic ce folosesc procedee convenționale.
Cristalele de gips formate în reacție sînt de aceeași mărime cu cele rezultate prin procedeele convenționale, cu deosebire că distribuția mărimii acestora este mult mai redusă. Acest fapt ușurează mult posibilitățile de spălare a sulfatului de calciu pe centrifugă.
În ceea ce privește randamentul de extracție al P_2O_5 din roci se afirmă că procedeul cu reactor izoterm permite obținerea unor randamente superioare. Astfel, în cazul rocilor fosfatice utilizate în instalația semiindustrială descrisă, pierderile de P_2O_5 au fost de sub 4%, în timp ce în instalațiile ce folosesc procedeele convenționale pierderile de P_2O_5 sînt în medie de 7,5%.
Un alt procedeu nou ce trebuie menționat, în domeniul îngrășămintelor fosfatice, este procedeul Kaltenbach de fabricare a polifosfatului de amoniu. Acesta constă din folosirea amoniacului anhidru și a acidului fosforic de 54% în locul acidului superfosforic folosit pînă în prezent. Procedeul a fost experimentat într-o instalație semiindustrială, cu o capacitate de producție de 50 t/zi. Se afirmă că noul procedeu prezintă importante avantaje economice în raport cu procedeele convenționale.

★ ★ ★

În R. S. F. Iugoslavia a intrat în funcțiune Combinatul de îngrășăminte complexe de la Sabac. Societatea chimică « Zorka » a anunțat că a planificat construirea a încă unei mari unități de îngrășăminte la Apatin—Voevodina. În anul 1975 aceasta va începe să producă acid sulfuric, acid fosforic, fosfați de amoniu și 3 000 t/an fosfat dicalcic pentru hrana animalelor. Fabrica se va realiza cu asistență tehnică din R. S. Cehoslovacă, plata făcîndu-se în produse finite.
De asemenea, a început să producă și fabrica de termofosfați cu 17% P_2O_5 comercializați sub denumirea de Pelofos la Sisak. Capacitatea de producție este de 100 000 t/an.

★

În Grecia este în construcție, la Nea Karrali, un combinat de îngrășăminte complexe NPK, care va costa 33 mil. dolari. Sortimentele cele mai importante ce urmează a se fabrica sînt: 8:16:16, 12:12:12, 8:8:8, 11:15:15, 12:12:17 și 15:15:15.

★

În decembrie 1969 producția mondială de acid fosforic de cale umedă a fost următoarea:

	Capacitatea, mii t P_2O_5
Europa de vest	2,968
Europa de est	1,043
America de Nord	5,864
America Latină	594

Cererea mereu crescîndă de acid fosforic în perioada 1968—1970 a fost satisfăcută prin construirea unor noi uzine de capacități mari sau prin extinderea unora existente. În tabela ce urmează se prezintă aceste date:

	Uzine noi	Extinderi	Uzine date în funcțiune în 1970
Europa de vest	7	10	4
Europa de est	4	5	2
U.R.S.S.	5	—	3
America de Nord	5	3	—
America Latină	5	—	2
Total	26	18	11

Pe plan mondial, ca tendință generală se remarcă construirea unor fabrici de capacități mari, ca, de exemplu, cea de la Varna — Bulgaria de 200 000 t/an P_2O_5 ce urmează să intre în funcțiune în 1970 sau cea de la Police, R. P. Polonă de 160 000 t/an ce produce de la sfîrșitul anului 1969. De asemenea, în U.R.S.S., la Sredneuralsk, urmează să intre în funcțiune în 1970 o fabrică de acid fosforic cu o capacitate anuală de 209 000 t.
În țările care au o industrie de acid fosforic dezvoltată se remarcă preocuparea pentru tehnologii îmbunătățite, care fie că recuperează cît mai bine P_2O_5, fie că obțin direct un acid fosforic cît mai concentrat.
Astfel, în Finlanda, la Siilinjarvi, s-a construit o uzină care, va produce în 1970 75 000 t/an P_2O_5 sub formă de acid cu 42—45% P_2O_5 direct, fără fază de concentrare, aplicînd procedeul Dorr-Oliver, cunoscut sub numele de HYS, ce permite o recuperare de 98—98,5%.
În Belgia, fabrica de acid fosforic de la Sauvegarde a fost modificată pentru a putea lucra după procedeul cu semihidrat Nissan, ceea ce a permis dublarea capacității acesteia la 99 000 t/an pe o singură linie de fabricație.
În Anglia, la Whitehaven, în anul 1969, a început să producă prima fabrică ce lucrează după procedeul

Kellogg — Lopker, cu o capacitate zilnică de 240 t. Ca materie primă sînt prevăzute următoarele roci fosfatice: rocă de Tunis, rocă de Florida şi din Carolina de Nord, pentru care nu sînt necesare modificări în tehnologie.

★

Prima secţie a celui de-al doilea Combinat de săruri de potasiu de la Berezniki—U.R.S.S., a început să producă cu o lună mai de vreme. Prevăzută iniţial pentru o capacitate anuală de 1,7 mil. t, datorită unor mici modificări în timpul construcţiei, s-a ajuns la o capacitate de 2 mil. t. Cea de-a doua secţie a acestui combinat va fi dată în funcţiune în octombrie 1970, urmînd ca aceasta să fie cel mai mare din U.R.S.S., ajungînd la o producţie anuală de 3,5 mil. t.

★

În Anglia, Societatea British Petroleum a început să producă la scară comercială proteine din petrol, prin fermentarea unor anumite hidrocarburi cu drojdie de bere Candida.
Pe baza acestui procedeu s-au construit două fabrici: una în Anglia, la Grangemouth, cu o capacitate de 4 000 t/an, care urmează să producă la jumătatea acestui an, iar cea de-a doua se realizează la Lavera, lîngă Marsilia, şi urmează să fie dată în funcţiune un an mai tîrziu, capacitatea acesteia fiind de 14 000 t/an.
Cercetările pentru punerea la punct a procesului au costat 30 mil. dolari.
Randamentul de fabricaţie este de o tonă produs pe tona de *n*-alcani folosiţi. Atît materia primă, cît şi procedeul diferă la cele două uzine.
Fabrica din Anglia foloseşte ca materie primă alcani C_{10}—C_{18} puri, în condiţii aseptice, în timp ce în Franţa uzina de la Lavera se bazează pe gazele petroliere conţinînd 10% în greutate *n*-alcani şi nu exclude contractul cu atmosfera. În acest ultim caz, însă, este necesar ca proteinele obţinute să fie spălate cu solvenţi pentru îndepărtarea produselor nereacţionate.
Ambele instalaţii lucrează continuu şi au un singur fermentator, fiind complet automatizate. Cea mai mare dificultate în industrializarea procesului a constituit-o îndepărtarea cantităţii mari de căldură ce se degajă din proces, ce ajunge la 7,5 kcal/g proteină brută.
Procesul a fost cumpărat de o societate japoneză care îl aplică într-o instalaţie de 1 500 t/an ce urmează să producă în anul viitor.

★

În S.U.A., la White Springs-Florida, se construieşte o fabrică pentru obţinerea termofosfaţilor defloruraţi. Aceasta va costa 3,5 mil. dolari şi va utiliza anual 135 000 t rocă fosfatică. Produsul finit, cu un conţinut de 18% P_2O_5, va fi comercializat sub denumirea de Polyphos şi se va folosi ca supliment la hrana animalelor.

★

În Republica Arabă Unită, la Sebaiya, lîngă Asuan Dam, se construieşte cu asistenţa tehnică a Uniunii Sovietice o fabrică ce va produce anual 120 000 t fosfor elementar, folosind rocile fosfatice sărace din acea regiune. Darea în funcţiune este prevăzută pentru anul 1974.

★

Un nou procedeu pentru obţinerea fosfatului monoamoniacal sub formă de pudră a fost pus la punct în S.U.A. Caracteristic procedeului este construcţia specială a vasului de reacţie, aşa-numitul reactor-jet, care constă din două tuburi concentrice prin care se pompează într-unul acidul fosforic cu 49—51% P_2O_5, iar în celălalt amoniacul lichid. Formarea particulelor de fosfat monoamoniacal este practic instantanee, temperatura ajunge la 130°C cînd apa adusă de acidul fosforic se transformă în vapori supraîncălziţi. Separarea fosfatului monoamoniacal (10,5 : 53 : 0) de vaporii de apă se realizează într-un turn. Procedeul prezintă o serie de avantaje, în primul rînd simplitatea lui, este eliminată faza de granulare-uscare, poate folosi un acid fosforic nedecantat cu pînă la 24% suspensii etc.
Pe baza calculelor economice efectuate, se afirmă că fosfatul de amoniu astfel obţinut reprezintă un mijloc de transport al P_2O_5 mult mai economic decît în cazul acidului cu 54% P_2O_5; produsul putînd fi folosit la obţinerea celor mai variate tipuri de îngrăşăminte compuse, cu azotat de amoniu sau uree.
Economiile realizate la transportul pe apă pe o distanţă de 5000 mile este scurtă de 6—7 dolari/t.

★

Prima fabrică din lume pentru desalinarea apei, care aplică metoda cu osmoză inversă, a fost dată în funcţiune în iunie 1969, în Texas. Instalaţia, care are o capacitate zilnică de circa 350 000 l apă potabilă, are 16 difuzoare tip Du Pont, de construcţie specială. O instalaţie mai mare, cu o capacitate de circa 3 500 000 l/zi, avînd 116 difuzoare, este în construcţie în S.U.A. Investiţiile sînt în primul caz 155 000 dolari, iar în al doilea — 1 mil. dolari. Costul a 3 500 l apă este de 0,75, respectiv 0,58 dolari.

★

Suma totală investită în anul 1968 în Franţa pentru cercetare şi dezvoltare a fost de 2,37% din produsul naţional brut, situîndu-se, împreună cu Anglia, pe locul doi, după Statele Unite (3,1%) înaintea R. F. a Germaniei (1,8%) şi Japoniei (1,5%). Pentru anul 1969 şi 1970, autorităţile franceze au prevăzut 2,2% din produsul naţional.

★

Societatea Charbonages — Franţa a pus în aplicare prima sa etapă de dezvoltare a produselor stirenice. Astfel, instalaţia de stiren de la Carling produce din plin 100 000 t/an stiren faţă de 50 000 t/an iniţial. În a doua etapă, se vor produce 300 000 t stiren, care se va transforma în polistiren. Produsul va fi comercializat sub denumirea de Gedex.

★

În Republica Federală a Germaniei la Nördenham se realizează o uzină pentru obţinerea zincului electrolitic, care urmează să înlocuiască vechea topitorie. Aceasta va avea o capacitate de 90 000 t/an. Construcţia începe în acest an şi urmează să producă în 1972. Investiţiile sînt apreciate la 100 mil. DM. Această uzină se va realiza în cooperare cu o firmă italiană care exploatează deja în sudul Italiei o fabrică asemănătoare de 72 000 t zinc electrolitic pe an.

★

În Uniunea Sovietică a fost creeat un institut de cercetări ştiinţifice de agrochimie pentru agricultură. Acest nou institut va avea filiale în principalele zone agricole ale ţării, totalizînd 195 laboratoare de agrochimie.

★

În Anglia, concernul I.C.I. a pus la punct la fază industrială fabricarea unui nou antioxidant, cu activitate mare, comercializat sub denumirea de « Topanol 354 ». Acesta permite creşterea timpului de depozitare şi păstrare a gustului şi a valorii nutritive a unui număr mare de produse alimentare. Topanolul 354 (3,5-diterţ-butil-4-hidroxianisol) posedă activitatea maximă care poate fi obţinută practic în cazul unui produs monofenolic. Acest lucru a fost confirmat printr-o serie de încercări efectuate comparativ.

★

În S.U.A., la Bowling Green, este în curs de realizare o uzină pentru fabricarea fibrelor grafit cu rezistenţă ridicată folosite în aviaţie şi construcţii aerospaţiale. Procedeul aplicat va fi cel al Societăţii Courtaulds.

★

În Canada, la Sudbury, lîngă Ontario, se construieşte o nouă uzină pentru obţinerea nichelului. Aceasta va costa 80 mil. dolari şi constituie prima etapă de dezvoltare a fabricii. Ea face parte dintr-un plan de dezvoltare a producţiei acestui metal, care se ridică la 600 mil. dolari şi urmează a se realiza aici pînă în anul 1972.

★

La Bon Craa—Sahara Spaniolă a început construirea unei unităţi pentru îmbogăţirea rocilor fosfatice din acest zăcămînt. Fabrica se construieşte cu ajutorul tehnic al firmei vest-germană K H D Cologne. Aceasta va costa 30 mil. DM şi urmează să fie dată în exploatare în 1971. Ea va prelucra anual 5 mil. t fosfaţi bruţi, producînd 3,3 mil. t concentrat. Rezervele de fosfaţi sînt evaluate la 3 miliarde t sub formă de straturi de 3 la 10 m grosime ce se pot exploata prin carieră deschisă.

• DOCUMENTARE • DOCUMENTARE •

CHIMIE FIZICĂ, CINETICĂ, CATALIZĂ

Prezicerea viscozităţii hidrocarburilor lichide. Au fost determinate viscozităţile pentru *n*—parafine (C_5—C_{20}), *ny* — alchene (C_5—C_{20}), *n*—alchilciclohexani (C_8—C_{22}) şi *n* — alchilbenzeni (C_9—C_{22}) pe baza densităţilor şi maselor lor moleculare. Erorile medii ale rezultatelor stabilite în cazul respectivelor serii omoloage prin folosirea unei ecuaţii empirice sînt: 1,78; 1,95, 2,39 şi 3,46%.

Kreps, G. I. şi Druin, N. L. Ind. Eng. Chem., Fundamentals, nr. 1, febr. 1970, p. 79—83.

Caracteristicile fizico-chimice şi spectrale ale compuşilor asociaţi şi ale soluţiilor lor. Sînt indicate aspectele generale ale solubilităţii şi principalele metode fizico-chimice de studiere a legăturii de hidrogen în soluţie, în special pentru legătura —OH . . . O = C în sistemele conţinînd cetone şi acizi carboxilici, arătîndu-se în continuare apariţia interacţiunilor moleculare universale şi specifice în spectrele de infraroşu. Se deduce pe plan general necesitatea creierii pentru fiecare tip de asociere, a unui model concret, ţinînd seama de particularităţile individuale ale moleculelor în interacţiune. În acest mod se pot pune în evidenţă factorii care influenţează solubilitatea reciprocă, cu posibilitatea caracterizării complete a sistemelor lichide şi a controlului extracţiei lichide. Lucrarea are 146 referinţe bibliografice.

Kovaleva, A. G., Usp. Him., **39**, nr. 1, ian. 1970, p. 168—189.

Cinetica reacţiei de transesterificare a acrilatului de etil cu *n*-butanol pe cationit KY-2-8. S-a urmărit, prin cromatografie de gaze, desfăşurarea reacţiei acrilat de etil — *n*-butanol absolut, peste schimbători de ioni KY-2-8. În prealabil s-au determinat izotermele de adsorbţie ale componenţilor puri, precum şi ale amestecurilor binare etanol—acrilat de etil şi butanol — acrilat de butil pe schimbători, cele ale amestecurilor binare abătîndu-se sensibil de la idealitate. Timpul de contact (10—60 min), temperatura (70—100°C) şi dimensiunile particulelor de schimbători (0,05—1 mm) nu influenţează adsorbţia. Din datele cinetice rezultă că reacţia de transesterificare este de ordinul 2. S-au calculat constantele de viteză şi de echilibru, precum şi energiile de activare ale reacţiilor directe şi inverse. Rezultă o dependenţă lineară a constantei efective de reacţie cu cantitatea de catalizator folosită.

Reichsfeld, V. O., Filippov, N. A. şi Iavşit, G. P., J. Prikład. Him. **43**, nr. 1, ian. 1970, p. 101—107.

Calea de control a vitezei de dehidrogenare catalitică a butanului. A fost efectuat un studiu pentru a se stabili natura etapei (sau etapelor) determinante de viteză la dehidrogenarea catalitică a butanului şi la corespunzătoarea hidrogenare a butenelor. În acest scop s-a folosit un reactor cu fluid continuu şi un catalizator de Cr_2O_3—Al_2O_3. Pentru urmărirea vitezelor de reacţie parţiale s-a recurs la butan şi 1-butenă care conţin ^{14}C drept trasor, reacţia totală fiind observată simultan. Cercetările efectuate au permis stabilirea faptului că chimiosorbţia sau desorbţia hidrogenului nu este o etapă determinantă de viteză; în reacţiile elementare care includ transformarea catenei hidrocarburate există una sau mai multe etape determinante de viteză.

Happel, J. şi Atkins, R. S., Ind. Eng. Chem., Fundamentals, **9**, nr. 1, febr. 1970, p. 11—14.

Unele aspecte fizico-chimice aplicate la adsorbanţi şi catalizatori. S-a stabilit experimental că valorile energetice care caracterizează direct sau indirect stabilitatea legăturii chimice a oxigenului în catalizatorii oxidici au un rol hotărîtor asupra desfăşurării procesului de cataliză. Aceste valori sînt determinate de natura chimică şi structura catalizatorilor şi pot servi drept indiciu important în alegerea tipurilor de catalizatori pentru diferite procese catalitice. S-au studiat influenţa gradului de curbură şi a caracteristicilor magnetice ale substanţelor cercetate asupra proprietăţilor lor de adsorbţie şi catalitice.

Blizneakov, G., Bakardjiev, I., Klisurski, D., Mehandjiev, D. şi Peşev, O., Bolgar. Acad. Nauk. Izv. Otdelenia Him. Nauk, **2**, nr. 3, 1969, p. 413—428.

Activarea catalizatorilor de vanadiu policomponenţi. S-au cercetat la scară laborator şi pilot diferite metode de activare a catalizatorilor policomponenţi de vanadiu (vanadiu-molibden-fosfat), utilizaţi în procesele de oxidare a compuşilor furanului pînă la anhidridă maleică. S-a stabilit că activarea acestor catalizatori se poate realiza prin calcinare la temperaturi de ordinul 350—400°C, în prezenţă de aer, în vederea oxidării oxizilor inferiori de vanadiu, formaţi în urma reacţiilor dintre componenţi în decursul depunerii masei catalizatorului pe suport.

Simanskaia, M. N., Paulane, E. E., Strautinea, A. L., Slavinskaia, V. A. şi Eglite, D. E., Izv. Acad. Nauk. Latv. S.S.R., Ser. Him., nr. 6, 1969, p. 675—679.

Dependenţa activităţii şi stabilităţii catalizatorului de paladiu depus pe alcool polivinilic de condiţiile de preparare. S-a studiat activitatea şi stabilitatea catalizatorilor de Pd/alcool polivinilic, obţinuţi din diverşi solvenţi la diferite temperaturi.

Cercetarea catalizatorilor reduşi din apă, soluţie 50% glicerină, dietilenglicol şi etanol a arătat că solventul optim este etanolul de 96%. Catalizatorii obţinuţi folosind etanolul sînt mai activi au o rezistenţă superioară şi selectivitate ridicată.

Cu ridicarea temperaturii de preparare a catalizatorului se obţine un catalizator cu activitate mult mai ridicată (la 40°C) decît la temperatura ambiantă; o creştere în continuare a temperaturii nu mai are ca efect o creştere a activităţii. (Creşterea temperaturii micşorează selectivitatea şi favorizează autootrăvirea catalizatorului.)

Stabilitatea catalizatorilor preparaţi la diferite temperaturi în decurs de 2 luni este practic aceeaşi.

Tiurenkova, O. A. şi Cimarova, L. A., J. Fiz. Him., **44**, nr. 1, ian. 1970, p. 69—74.

INGINERIE CHIMICĂ

Optimizarea unei instalaţii de distilare. Se prezintă modelul statistic al unei coloane de distilare existente, cuplată cu compresia produsului de vîrf şi lichefierea sa. Ca bază se ia programul de calcul pentru un calculator digital al unui model fizic al unei distilări neideale a mai multor componenţi. Se descriu etapele de calcul statistic ducînd la relaţiile între parametrii variabili ai operării şi mărimile independente, determinate pentru proces. Pentru funcţiile de cost deduse, se calculează minimele în condiţiile înconjurătoare date. Optimizarea a dus la scăderea cu 36% a costurilor de operare. Postcalculul operării optimale a unităţii de distilare pe baza modelului iniţial a pus în evidenţă valabilitatea modelului teoretic fizic şi a procedeului de calcul.

Haase, B. şi Günther, J., Chem. Tech. (Berlin), **22**, nr. 1, ian. 1970, p. 21—28.

COROZIUNE

Utilizarea măsurătorilor rezistenţei de polarizare în vederea determinării coroziunii datorite electroliţilor. S-a stabilit experimental posibilitatea utilizării datelor privitor la rezistenţa de polarizare pentru determinarea rapidă a vitezelor de coroziune în condiţii industriale. Pentru determinarea polarizării s-a folosit un dispozitiv format din trei electrozi (de polarizare, de referinţă şi de încercare) din acelaşi metal. S-au determinat rezistenţele de polarizare ale oţelului carbon utilizat în instalaţii chimice în medii de: HCl n; NaCl n + + HCl 0,01n; NaCl n, şi s-au trasat diagramele care redau dependenţa vitezelor de coroziune în funcţie de rezistenţele de polarizare determinate.

Karnikova, E. şi Bartonicek, R., Chem. Prumysl, **20 (45)**, ian. 1970, p. 26—30.

CHIMIE ANORGANICĂ

Influenţa acidului sulfuric prezent în produsele hidrolizei asupra caracteristicilor albului de titan. Studiul produselor de hidroliză formate în procesul de obţinere prin procedeul cu H_2SO_4, a albului de titan de tip anatas, a

indicat prezenţa în precipitat a acidului sulfuric sub două forme distincte: ca acid liber şi ca acid legat de TiO_2. Studiul caracteristicilor TiO_2 calcinat şi al gradului de alb al acestuia a scos în evidenţă modul în care cele două forme de H_2SO_4 influenţează calităţile produsului finit al procesului.

Blechta, Z. şi Blechta, V., Chem. Prùmysl, **24** (**45**), nr. 1, ian. 1970, p. 22–24.

Extracţia acidului boric cu solvenţi organici cu adaosuri de 1,3-butandiol. Studiul extracţiei acidului boric cu solvenţi organici polari în care s-a adăugat 1,3-butandiol a arătat efectul pozitiv al acestui adaos asupra creşterii gradului de extracţie a acidului boric. Solvenţii optimi pentru extracţie sînt: cloroformul, acetofenona, alcoolii izoamilici. Grade de extracţie maxime se obţin în intervalul $pH = 3{,}0-7{,}5$ şi valoarea lor nu variază sensibil în funcţie de concentraţia acidului boric din soluţie. Coeficienţii de repartiţie cresc proporţional cu mărirea concentraţiei 1,3-butandiolului pînă la o anumită limită (1,3-butandiol: $CH_3BO_3 = 80:1$).

Şvarţ, E. M., Ignaş, R. T. şi Ievinş, A. F., Izv. Acad. Nauk, Latv. S.S.R., Ser. Him., nr. 6, 1969, p. 653–665.

INDUSTRIE ANORGANICĂ, INGRĂŞĂMINTE

Obţinerea îngrăşămintelor fosforoase prin topirea carnalitei cu materii prime fosforoase. S-a cercetat procesul de topire a carnalitei deshidratate cu fosfaţi de calciu naturali, avînd diferite raporturi molare CaF_2: : $Ca_3(PO_4)_2$. S-a stabilit că prin topirea produşilor reacţiei de dublu schimb ale carnalitei cu apatita cu adausuri corespunzătoare de SiO_2, H_2SO_4, H_3PO_4 sau amestecuri ale acestora, se obţin îngrăşăminte concentrate de magneziu-calciu-fosfor, cu un conţinut de 32–45% P_2O_5 total, practic complet solubil în soluţie 2% acid citric. Pentru asigurarea unei bune solubilităţi a produsului finit este obligatorie obţinerea produşilor topiţi în stare amorfă.

Slawski, K., Przem. Chem., **49**, nr. 1, ian. 1970, p. 18–21.

Cristalizarea la temperatura de 25°C. în sistemul $Ca(NO_3)_2-CO(NH_2)_2-H_2O$. În procesul de obţinere al amofosului prin procedeul crioscopic din fosforite şi acid azotic rezultă ca produs secundar azotatul de calciu tetrahidrat, $Ca(NO_3)_2 \cdot 4\,H_2O$, într-o cantitate de 3 moli la 1 mol P_2O_5. În vederea găsirii căilor optime de valorificare a acestuia sub formă de complex cu ureea, s-a cercetat sistemul ternar $Ca(NO_3)_2-CO(NH_2)_2-H_2O$ la temperatura de $25 \pm 0{,}1$°C. S-a constatat că s-au obţinut în fază solidă următorii compuşi: $Ca(NO_3)_2 \cdot 4\,H_2O$; $Ca(NO_3)_2 \cdot CO(NH_2)_2 \cdot 3H_2O$ şi $Ca(NO_3)_2 \cdot 4CO(NH_2)_2$.

Piehotinska, J. şi Jucha, K., Przem. Chem., **49**, nr. 1, ian. 1970 p. 32–34.

METALE NEFEROASE ŞI RARE

Studiul fazei gazoase obţinute în procesul de clorurare volatilizantă a cenuşilor de pirită în strat fluidizat. S-a cercetat, într-o instalaţie de laborator cu funcţionare continuă, variaţia compoziţiei clorurilor volatile obţinute prin clorurarea cu $CaCl_2$ a cenuşilor de pirită fine, la temperaturi de 1000–1100°C, în strat fluidizat. S-a stabilit că la temperatura de 1000°C distilarea optimă a cuprului şi zincului corespunde unor concentraţii de 9–11% O_2 în gaze, iar la 1050°C, de 4–6% O_2 în gaze. Au fost trasate diagrame care exprimă variaţia randamentelor de distilare a cuprului şi zincului în funcţie de conţinutul de vapori de apă în faza gazoasă. Gradul de volatilizare al aurului este practic independent de concentraţia vaporilor de apă.

Zak, M. S., Leizerovici, G. I. şi Maiski, O. V., Ţvetn. Metalli, **43**, nr. 1, ian. 1970, p. 13–16.

Prelucrarea alunitelor de acid sulfuric. Pe linia valorificării materiilor prime aluminoase nebauxitice prin procedee acide, s-au cercetat condiţiile optime de leşiere cu H_2SO_4 ale alunitelor din Zagliks (U.R.S.S.), avînd următoarea compoziţie chimică: 22,5% Al_2O_3; 4,0% Fe_2O_3; 4% $Na_2O + K_2O$; 42% SiO_2; 20% SO_3. S-au obţinut randamente de extracţie ale Al_2O_3 şi alcaliilor de 95–97% în următoarele condiţii: calcinarea la 560°C; leşierea la 80–90°C; durata leşierii 45 minute; concentraţia soluţiei de leşiere 30% H_2SO_4; cantitatea de H_2SO_4 105% faţă de cea stoichiometrică.

Lainer, A. I. şi Taghiev, E. I., Ţvet. Metalli, **43**, nr. 1, ian. 1970, p. 44–47.

Precipitarea simultană a molibdenului cu hidroxidul feric avînd rol de suport. S-au determinat condiţiile optime de coprecipitare a molibdenului cu hidroxid feric în funcţie de *p*H, temperatură, timpul de contact al precipitatului cu soluţia, raportul Mo: Fe. S-a stabilit că începînd cu raportul Mo: Fe = 1: 50, excesul ionilor de fier prezenţi în soluţie este suficient pentru a asigura precipitarea practic totală a molibdenului, la $pH = 5$ şi temperatura de 20°C. Procedeul s-a aplicat pentru recuperarea molibdenului din soluţiile obţinute prin leşierea prafurilor din uzinele de cupru. Prelucrarea soluţiilor cu un conţinut de 24–40 mg/l Mo, 10–15 g/l Cu, 2–5 g/l Fe şi alte impurităţi s-a efectuat cu randamente ridicate, conform unei scheme originale elaborate de autori.

Kozak, D. şi Akerman, K., Przem. Chem., **49**, nr. 1, ian. 1970 p. 30–32.

SUBSTANŢE PURE. SEMICONDUCTOARE

Creşterea monocristalelor din fază gazoasă prin procedeul chimic. La baza procedeului dinamic de creştere a monocristalelor mari şi omogene din fază gazoasă se găsesc următoarele condiţii: crearea în timpul creşterii cristalului a unor condiţii fizice identice în zona frontului de cristalizare, pe întreaga lungime a acestuia, ceea ce se realizează prin menţinerea unei temperaturi constante în frontul de cristalizare, a unui anumit gradient de temperatură, a unei concentraţii constante a fazei gazoase (prin reînoirea continuă a materialului care se volatilizează) şi a unei presiuni constante în sistem. Procedeul este exemplificat pentru cazul creşterii monocristalelor de Sb_2Se_3.

Grigas, B. P. şi Mikalkevicius, M. P., Neorgan. Materiali, **6**, nr. 1, ian. 1970, p. 141–142.

Obţinerea monocristalelor şi cercetarea sistemului CdJ_2-SnJ_2 prin metoda fuzibilităţii şi a rezistenţei electrice. A fost elaborată tehnologia de obţinere a monocristalelor de iodură de cadmiu şi de iodură de staniu şi a amestecurilor acestora. Diagrama de fuzibilitate a sistemului cercetat, trasată pe baza analizelor termice, prezintă un eutectic şi este limitată de domeniul soluţiilor solide. Măsurătorile rezistenţelor electrice au arătat că toate aliajele sistemului prezintă proprietăţi semiconductoare. Pe izotermele rezistenţelor electrice apar puncte de inflexiune, corespunzătoare limitelor de separare a fazelor.

Beloţki, D. P., Nadtocii, V. F. şi Tkaciuk, L. F., Ucr. Him. J., **36**, nr. 1, ian. 1970, p. 30–33.

Particularităţile soluţiilor solide pe bază de $BaTiO_3$. Studiul soluţiilor solide ale titanatului de bariu cu niobatul şi tantalatul de bariu au dus la descoperirea unor soluţii solide de substituţie, care condiţionează coexistenţa — la anumite temperaturi — a fazelor paraelectrică şi seignetto-electrică. Au fost stabilite experimental condiţiile de obţinere ale unor soluţii solide pe baza de $BaTiO_3$ cu caracteristici speciale, prin adăugare de substanţe de impurificare cu particule extrem de fine (sub 0,1 μ) şi cu o suprafaţă cît mai neregulată.

Komarov, V. D. şi Molceanova, R. A., Neorgan. Materiali, **6**, nr. 1, ian. 1970, p. 54–58.

CHIMIE ORGANICĂ

Sinteza catalitică a bazelor Schiff aromatice. La reducerea nitrobenzenului şi a derivaţilor săi cu alcool benzilic în prezenţa de catalizatori de vanadiu se formează baze Schiff aromatice şi benzaldehidă.

Nitroderivatul şi alcoolul benzilic, în raport 1: 3, se trec, la 340–350°C în tub de cuarţ, peste catalizatorul industrial B-3, în prealabil redus cu hidrogen la 300°C. Catalizatorul se separă într-un strat organic conţinînd benzaldehidă, baza Schiff corespunzătoare şi un strat apos cu urme de componenţi organici. În acest mod, se poate prepara, cu randamente de 30–60%, benzalanilina, benzal-*o*-toluidina, benzal-*p*-toluidina, benzal-*o*-

cloranilina, benzal-*p*-cloranilina, benzal-*p*-bromanilina şi benzal-*p*-anisidina, cu caracteristici corespunzînd celor indicate în literatură.

Kozlov, N. S., Dak, V. D. şi Ciuklinov, L. V., J. Obsc. Him. **40**, nr. 1, ian. 1970, p. 194–195.

Stabilitatea termică a alchilbenzenilor mono- şi disubstituiţi. Se studiază stabilitatea alchilbenzenilor mono- şi disubstituiţi (cu metil, etil, *n*-propil, *n*-butil,-vinil, propenil) la 650°C, în prezenţă de şpan de oţel X10 Cr Ni Ti 18,9 şi catalizator K34 (65% Fe_2O_3, 30% ZnO, 5% KOH). Se constată o cracare mai avansată în prezenţă de catalizator. În raport cu structura alchilbenzenilor se constată o creştere a cracării cu creşterea lungimii catenei substituentului; la benzenii disubstituiţi, stabilitatea depinde de poziţia şi natura ambilor substituenţi. Grupările metil şi vinil măresc stabilitatea substanţelor. La izomerii monosubstituiţi, poziţia substituentului nu influenţează cracarea.

Wolf, F., Schwachula, G. şi Haugk, W., Chem. Tech. (Berlin), **22**, nr. 1, ian. 1970, p. 40–43.

Alchilarea brombenzenului cu propenă pe catalizator Fridel–Crafts–Gustavson. A fost studiată alchilarea brombenzenului cu propenă la 20–80°C, în prezenţă de Al_2Cl_2, $AlCl_3 \cdot CH_3NO_2$ şi $Cl_2AlOPO_3H_2$. Condiţiile de lucru (raport molar de reactanţi, cantitate de catalizator) au fost alese astfel ca din compoziţia alchilatului să se poată determina vitezele reacţiilor (directe şi inverse) ale primei etape de alchilare, produsul final fiind bromdiizopropilbenzen. Nu au loc polimerizări, iar reacţie de disproporţionare a brombenzenului este redusă (3–4% dibrombenzen). Izomerul para se formează în cantitate maximă (pînă la 20% din alchilat) la 80°C cu soluţie de $AlCl_3$ în nitrometan; izomerul orto atinge 22% din alchilat cu $Cl_2AlOPO_3H_2$. Formarea de izomer meta este neîntîrziată.

Kolpakci, A. A., şi Babin, E. P. J. Fiz. Him. **44**, nr. 1, ian 1970 p. 69–74.

Aromatizarea *n*-octanului în prezenţa catalizatorilor de platină-alumină. Au fost studiate transformările *n*-octanului, 1-metil-2-etilciclopentanului, *n*-propilciclopentanului, etilbenzenului şi xilenilor izomeri în prezenţa unui catalizator de 0,6% Pt depus pe γ-alumină. S-a urmărit, în special, influenţa temperaturii asupra aromatizării *n*-octanului (crescînd cu temperatura) şi atingînd valorile maxime la limita superioară a domeniului studiat, 520°C în comparaţie cu cea a *n*-propilciclopentanului (maximă la 480°C). Simultan cu aromatizarea au loc reacţii de dehidrociclizare, dehidroizomerizare, hidrogenoliză; comparativ, dehidrogenarea, cu formare de alchilciclopentene, este redusă. Alchilbenzenii enumeraţi suferă — în condiţiile studiate — procese de dezalchilare, fără izomerizare.

Vlasov, V. G., Formiceva, I. V. şi Kazanski, B. A., Izv Akad. Nauk S.S.S.R., Ser. Him., nr. 1, ian. 1970, p. 64–69.

Unele proprietăţi fizico-chimice ale 1,4-tetra- şi 1,8-octametilendiizocianaţilor. Au fost măsurate unele proprietăţi fizico-chimice ale 1,4-tetra- şi 1,8-octametilendiizocianaţilor, determinîndu-se dependenţa de temperatură a densităţii, viscozităţii, indicelui de refracţie. Împreună cu datele respective pentru 1,6-hexametilendiizocianat s-au calculat volumele moleculare, coeficienţii de dilataţie termică etc. şi s-au stabilit relaţiile între diversele proprietăţi şi mărimi enumerate şi structura substanţelor. Se apreciază că în polimetilendiizocianaţi există o conjugare atît în interiorul grupărilor NCO, cît şi între grupările NCO marginale, conjugare care scade cu creşterea numărului de grupe metilenice.

Juravlev, E. Z., Voronina, T. I., Peresleghina, L. S., Kormuşecikina, A. I. şi Konstantinov, I. I., J. Prikl. Him. **43**, nr. 1, ian. 1970, p. 159–162.

Cercetări în seria aminelor aromatice alchilate. IX. Cuaternarizarea amestecurilor anilinei cu dimetil- şi dietilanilină. Pentru a verifica comportarea grupei aminice din anilină ($pK_a = 4{,}58$) faţă de cea a dimetilanilinei ($pK_a = 5{,}06$), respectiv dietilanilină ($pK_a = 6{,}58$), au fost tratate amestecuri echimoleculare anilina-dimetilanilină şi anilină-dietilanilină cu iodură de metil. În primul caz se formează cantităţi importante (28–35%) de sare cuaternară — iodură de trimetilfenilamoniu—iodura de metil reacţionînd parţial şi cu anilina. În al doilea caz are loc exclusiv alchilarea anilinei, fără participarea dietilanilinei, deşi aceasta este de circa 100 ori mai bazică. Comportarea diferită este explicată prin efectul de ecranare a grupărilor alchil, compensat parţial în cazul dimetilanilinei de bazicitatea sa crescută.

Zaharova, N. A. şi Hromov-Borisov, N. V., J. Organ. Him., **6**, nr. 1, ian. 1970, p. 124–126.

Sinteza acidului cianhidric şi a acetilenei în plasmă de azot. Folosind ca materie primă un amestec N_2 şi CH_4, se obţine, la 4000°K şi 1 at, un randament de 11% în acid cianhidric, ce poate atinge 23% la 400 at. Concentraţiile maxime de echilibru se ating la 3150°K; concentraţiile maxime de cvasiechilibru (13,9% vol. pentru acetilenă, 10,7% vol. pentru HCN) se obţin la 1500–2500°K. În afară de C_2H_2 şi HCN, în plasmă se mai formează numeroşi ioni, radicali etc. reactivi, ce se recombină la răcirea gazului de reacţie cu formare de produşi secundari (omologi ai acetilenei etc.) sau de reactanţi iniţiali. S-au determinat dependenţa desfăşurării reacţiei de viteza gazelor în arc, energia utilă specifică, temperatura etc.

Krasnokutski, I. I., Ganz, S. N. şi Parhomenko, V. D., Him. Promîsl., nr. 1, ian. 1970, p. 33–35.

Nitrarea pentaeritritei cu sistemul HNO_3–H_2SO_4–H_2O. Datorită reactivităţii marii a pentaeritritei şi imiscibilităţii tetranitratului ei în amestecul de nitrare, precum şi uşoarei purificări, se studiază nitrarea pentaeritritei în sistemul HNO_3–H_2SO_4–H_2O. Se indică dependenţa randamentului în *o*-tetranitrat funcţie de compoziţie (randament de 92% la 10% HNO_3 şi 17–25% H_2O), respectiv de conţinutul în apă şi acid azotic. Datorită deplasării randamentului spre valori mari şi în domeniile cu concentraţie relativ ridicată de apă, se deduce că reacţia nu decurge prin intermediul ionului de nitroniu, ci al acidului liber.

Eremenko, L. T., Paruşkova, R. P., Poriadkova, M. A. şi Stoţkaia, N. M., Izv. Akad. Nauk S.S.S.R., Ser. Him., nr. 1, ian. 1970, p. 134–140.

INDUSTRIE ORGANICĂ. COLORANŢI. MEDICAMENTE

Metode de sinteză a difluoaminelor organice. Se prezintă cele mai moderne procedee de sinteză a compuşilor organici care conţin grupele NF_2 (difluoamine organice), şi anume: prin fluorurarea în solvenţi polari a substanţelor organice care conţin azot; prin introducerea grupei NF_2 prin reacţia dintre compuşii corespunzători şi tetrafluorhidrazină (N_2F_4), difluoramină (HNF_2) şi clordifluorură de azot ($ClNF_2$). Se expun cele mai importante aspecte teoretice şi practice ale proceselor de sinteză a difluoaminelor organice.

Fokin, A. V. şi Kosirev, I. M., J. Vses. Obsc. Mendeleeva, **15**, nr. 1, 1970, p. 81–91.

Ftalocianine şi compuşi înrudiţi. V. Dinitrilii acizilor ftalici substituiţi. Ciclopentadienone tetrasubstituite (cu fenil, propil, etil, metil) reacţionează ca monomeri sau dimeri (disociaţi termic) în brombenzen cu dinitrilul acidului clormaleic, cu degajare de HCl şi CO şi formare de ftalonitrili substituiţi. Randamentele ating 85–90%. Acetalii tetraclorciclopentadienonei reacţionează mai greu, cu formare, probabil intermediară, de norbornadienă şi, în final, de 3-carbometoxi-4,5,6-triclorftalonitril. Se descriu modul de preparare şi proprietăţile unor ftalonitrili substituiţi obţinuţi pe calea de mai sus.

Mihalenko, S. A. şi Lukianeţ, E. A.; J. Organ. Him., **6**, nr. 1, ian. 1970, p. 171–174.

Fluorura de vinil. Se discută pe larg metodele de obţinere, proprietăţile fizico-chimice şi utilizarea fluorurii de vinil. Ca principale metode de obţinere se descriu hidrofluorurarea acetilenei în absenţă de catalizatori (la 8–12 at şi 20°C) sau în prezenţă de catalizatori, indicîndu-se numeroase sisteme catalitice care dau randamente pînă la 98% (săruri de cadmiu pe cărbune activ la 300°C etc.), dehidrofluorurarea 1,1-difluoretanului, din alţi halogenofluoretani etc. Sînt indicate principalele constante fizice şi metode analitice (cromatografia de gaze şi spectrometria în infraroşu), precum şi proprietăţile chimice (reacţiile cu clorură de nitrozil, acid tioacetic etc.). Se insistă asupra polimerizării, trecîndu-se în revistă polimerizarea în emulsie, soluţie, bloc etc., condiţiile de lucru şi sistemele catalitice. Se descriu proprietăţile homopolimerilor şi copolimerilor cu 30 comonomeri.
Lucrarea are 299 referinţe bibliografice (pînă la sfîrşitul anului 1968).

Korinko, V. A., Levinski, M. I., Ceaika, E. A. şi Englin, A. L., Usp. Him., **39**, nr. 1, ian. 1970, p. 94–111.

Compuşii perfluovinilici ai unor elemente. În urma unor cercetări aprofundate s-au pus la punct procedeele de sinteză ale γ-vinilhalogenurilor de magneziu, γ-vinil-litiu şi perfluodivinilmercur şi s-au stabilit metodele de introducere a radicalilor perfluovinilici în structura compuşilor organici. Noua metodă permite realizarea sintezei compuşilor γ-perfluovinilici a unei serii de elemente din sistemul periodic. Un interes deosebit îl prezintă metoda φ-alchenilării bazată pe utilizarea drept agenţi de φ-alchenilare a polifluo- şi a perfluo-olefinelor.

Knunianţ, I. L., Sterlin, R. N. şi Isaev, V. I., J. Vses. Obsc. Mendeleeva, **15**, nr. 1, 1970, p. 25–33.

Probleme şi rezultate referitoare la dehidrocliclizarea *n*-hexanului cu catalizatori de oxid de aluminiu-oxid de crom. Sînt prezentate rezultatele experimentale caracteristice obţinute la dehidrociclizarea *n*-hexanului (precum şi a unor izohexani şi a metilciclopentanului) cu catalizatori de oxid de aluminiu – oxid de crom de diferite compoziţii şi cu adaosuri de diferiţi promotori (Li_2O, K_2O, GeO_2), la diverse temperaturi de reacţie, durate de reacţie şi încărcături. Rezultatele obţinute au permis tragerea concluziei că procesul de dehidrociclizare a *n*-hexanului nu depinde exclusiv de natura catalizatorului, ci şi de conducerea reacţiei, condiţiile de regenerare, perioada de formare, precum şi de durata ciclului reacţie-regenerare. Sînt indicate posibilităţile şi condiţiile pentru realizarea în tehnică a procesului de dehidrociclizare a *n*-hexanului.

Nowak, S. şi Vieweg, H. G., Chem. Tech. (Berlin), **22**, nr. 2, febr. 1970, p. 94–100.

Clorurarea termică a etilenei cu piroliza simultană a 1,2-dicloretanului. Desfăşurîndu-se cu viteză comparabilă la aceeaşi temperatură şi dînd acelaşi produs final, – clorura de vinil –, clorurarea substitutivă a etilenei este exotermă, iar dehidroclorurarea 1,2-dicloretanului este endotermă. Se descriu condiţiile de efectuare simultană a reacţiilor la timpi de staţionare în zona de reacţie de 4–5 s. Introducerea dicloretanului în zona de temperatură ridicată (420–500°C) duce la o ridicare a concentraţiei de vinil cu 30–35%. Randamentul în clorură de vinil variază între 75 şi 90%, funcţie de temperatură, gaz inert (azot, bioxid de carbon etc.) raport molar etilenă: gaz purtător: dicloretan: clor. În rest se obţin cloruri superioare. Folosirea ca gaz purtător chiar a clorurii de vinil asigură o concentraţie ridicată în monomer în produsul de reacţie şi simplifică problemele de separare. Se fac considerente privind mecanismul de reacţie.

Subotin, A. I., Him. Promîsl., nr. 1, ian. 1970, p. 7–10.

Relaţie între structura chimică şi acţiunea reactivantă asupra colinesterazei la o serie de noi săruri de piridiu asimetrice. II. Derivaţi ai 2-hidroximino-metilpiridinei. În vederea studierii influenţei substituenţilor în săruri de *bis*-piridiniu asimetrice, cu o grupă aldoximă, asupra capacităţii de reactivare pentru acetilcolinesterazei fosforilate au fost sintetizate o serie de săruri analoge cu o grupă *o*-aldoximă la un nucleu piridinic şi substituenţi în poziţia meta sau para la celălalt nucleu piridinic.

Aceste săruri au fost cercetate in vitro referitor la reactivitatea lor asupra acetilcolinesterazei în prealabil inhibată cu diizopropilfluorfosfat. S-a constatat că sărurile cu substituent în poziţia meta la al doilea nucleu piridinic nu manifestă reactivitate, iar cele cu substituent în poziţia para, o slabă reactivitate numai în cazul cînd substituentul este ecranant sau poartă sarcină.

Proprietăţile electronice şi fizice caracterizate prin constante Hammet σ ale substituenţilor şi valorile Rf au însemnătate redusă.

Dirks, E., Scherer, A. Schmidt, M. şi Zimmer, G. Arzneim-Forsch., **20**, nr. 2, febr. 1970, p. 197–200.

Pigmenţii organici în industria cernelurilor. Articolul reprezintă o privire de ansamblu asupra celor mai importanţi pigmenţi folosiţi în diferitele procedee de imprimare insistîndu-se, în special, asupra stabilităţii culorii, capacităţii de imprimare şi transparenţei pigmenţilor respectivi.

Kaiser, W., Farbe Lack, **76**, nr. 2, mart. 1970, p. 237–263.

Noi filme pe bază de copolimeri de răşini acrilice cu grupe laterale reactive şi ulei de in epoxidat parţial. Au fost preparate răşini acrilice (pe bază de hidroxil-metilmetacrilat, metilmetacrilat şi etilacrilat) cu un conţinut de 1,5–3% OH şi mase moleculare în jur de 3 000 şi 6 000, care au fost lăsate să reacţioneze cu uleiuri de in epoxidate, cu un conţinut de 1,7–9,3% oxiran.

Cercetîndu-se proprietăţile peliculogene ale copolimerilor preparaţi s-a constatat că proprietăţi optime de uscare la aer le manifestă produşii obţinuţi din răşini acrilice cu un conţinut de 1,2–2% OH şi uleiuri de in epoxidate cu un conţinut de 2,4–5,4% oxiran. Dintre catalizatorii cercetaţi pentru iniţierea reacţiei, cele mai bune rezultate a dat $SnCl_4 \cdot 5H_2O$. Produşii obţinuţi dau filme clare, caracterizate prin tărie, rezistenţă şi flexibilitate.

Rheineck, A. E., Nielsen, P. L. şi Khoe, T. H., Farbe Lack, **76**, nr. 3, mart. 1970, p. 227–236.

SUBSTANŢE FITOFARMACEUTICE

Comportarea la cromatografia de gaze şi structura chimică a metilparationului şi a metilparaoxanului, în raport cu omologii lor. Metilparation (*O,O*`-dimetil-*p*-nitrofenilfosfortioat) şi metilparaoxon (dimetil-*p*-nitrofenilfosfat), produs toxic de metabolizare a precedentului, au fost supuşi cromatografiei de gaze comparativ cu paration, *n*-propilparation, *n*-butilparation şi paraoxonii corespunzători. Pe coloane cu Apiezon L, oxonii au fost eluaţi înaintea tionilor, în timp ce pe faze polare (polisebacaţi), ordinea este inversată. Se obţin relaţii lineare ale proprietăţilor chimice şi termodinamice (derivate din relaţia indici de retenţie – număr de atomi de carbon sau grupe metil) în seriile omologe. De asemenea există o relaţie lineară între inversul temperaturii şi timpul de retenţie atît pe faze polare cît şi nepolare.

Jaglan, P. S. şi Gunther, F. A., J. Chromatogr., **46**, nr. 1, ian. 1970, p. 79–84.

SUBSTANŢE SUPERFICIAL ACTIVE

Rolul substanţelor superficial active în procesele de transport de masă. Mecanismul pe baza căruia substanţele superficial active modifică hidrodinamica şi caracterul transportului de masă în sistemele gaz-lichid şi lichid-lichid este deosebit de complex. Se propun expresiile matematice care redau mecanismul acţiunii adausurilor superficial active şi se analizează din punct de vedere teoretic şi aplicativ o serie de cazuri în care prezenţa substanţelor superficial active influenţează (în mod favorabil sau defavorabil) desfăşurarea unor procese chimice.

Elenkov, D., Boiadjiev, H. şi Boiadjiev, L., Bolgar. Acad. Nauk, Izv. Otdelenia, Him. Nauk, **2**, nr. 3, 1969, pl 535–546.

CHIMIE ANALITICĂ

Cromatografia gaz-solid folosind diferite silice activate termic şi modificate chimic. Proprietăţile adsorbante ale silicelor pot fi modificate prin înglobarea unor săruri anorganice. Cercetări efectuate în legătură cu evaluarea entalpiei şi entropiei de adsorbţie a diferitelor grupe funcţionate au dovedit că interacţiunea adsorbat-adsorbant este dependentă atît de natura suprafeţei adsorbante, cît şi de sarea înglobată. Articolul reprezintă un studiu al dependenţei termodinamicii de adsorbţie a unor silicageluri şi silice poroase modificate cu săruri de un pretratament termic şi chimic. Pentru aceasta, adsorbanţii au fost supuşi diferitelor tratamente termice (250–700°C) înainte de măsurarea volumelor de retenţie pentru un grup de substanţe adsorbite la diferite temperaturi, în vederea determinării entalpiilor şi entropiilor de adsorbţie pentru grupele funcţionale ale adsorbantului. De asemenea a fost studiată influenţa unor modificări chimice ale suprafeţei adsorbantului asupra procesului de adsorbţie.

Deoarece grupele prezente la suprafaţa unui adsorbant depind în mare măsură de pretratamentul termic şi chimic al acestuia, cercetările efectuate au contribuit şi la înţelegerea naturii centrilor activi de pe suprafaţa adsorbantului şi la procesul de adsorbţie. Totodată studiile efectuate asupra unor modificări chimice ale suprafeţei adsorbantului au permis tragerea unor concluzii asupra procesului de adsorbţie.

Cadogan, D. F. şi Sawyer, D. T., Anal. Chim. (London), **42**, nr. 2, febr. 1970, p. 190–195.

Determinarea bromuracilului prin cromatografie de gaze. Ierbicidul bromuracil (5-bromo-3-*sec*-butil-6-metiluracil) poate fi determinat ca reziduu în plante, sol, apă printr-o tehnică de cromatografie de gaze. Se foloseşte un aparat uzual cu detector cu captură de electroni. Se indică umplutura coloanei (Gas-Chrom Q, cu 3% fluorosilicon QF-1 şi 2% silicon DC-200; coloana este precondiţionată 24 ore la 225°C), lucrînd la 200°C cu azot drept gaz purtător. Din probe conţinute în 100 g soluţie sau 125 cm^3 apă se obţin valori de recuperare de 85—89%. Limita de detecţie este 0,005 p.p.m.

Bevenue, A. şi Ogata, J. N., J. Chromatogr., **46**, nr. 1, ian. 1970, p. 110—111.

Determinarea acizilor tetracarboxilici prezenţi ca impurităţi în 3,3',4,4'-tetracarboxidifeniloxiddianhidridă. Pentru controlul purităţii 3,3',4,4'-tetracarboxidifeniloxid-dianhidridei s-a utilizat cromatografia în strat subţire pe oxid de aluminiu. Impurităţile de tetracarboxidifeniloxid şi anhidridă acetică s-au separat prin cromatografiere în sistemul etanol-apă-amoniac, cromatogramele obţinute servind pentru caracterizarea calitativă a compoziţiei dianhidrei tehnice. Pentru determinarea cantitativă a impurităţilor a fost elaborată o metodă bazată pe solubilitatea diferită a impurităţilor în etanol. Se indică metoda de analiză.

Kreizberg, D. R., Meirowiz, I. A., Neiland, O. I. şi Rose, M. P., Izv. Acad. Nauk, Latv. S.S.R., Ser. Him., nr. 6, 1969, p. 685—689.

Posibilităţi de aplicare împreună a difractometrului cu raze X şi derivatografului la analiza cantitativă a bauxitelor şi rocilor similare. Un număr de peste o sută de probe de bauxite au fost studiate de autor folosind difractometrul cu raze X, un derivatograf, cum şi metode chimice, în scopul de a compara eficacitatea măsurătorilor cu difractometrul cu raze X şi cele cu derivatograf şi a studiat posibilităţile folosirii lor împreună.

Sînt discutate probleme referitoare la detectarea şi determinarea calitativă şi cantitativă a diferitelor minerale care se pot găsi în bauxite.

Bárdossy, G., Acta Chim. Acad, Sci. Hung., **63**, (3), 1970, p. 267—277.

APE REZIDUALE

Epurarea apelor fenolice cu schimbători de ioni. Fixarea fenolilor pe schimbători de ioni se face prin două fenomene concomitente: un schimb ionic şi o absorbţie. S-a studiat defenolarea cu anioniţi a unor soluţii concentrate, cum şi a unor ape reziduale constatîndu-se că mai ales în cazul apelor reziduale este posibilă recuperarea totală a fenolului, procedeu cu mult mai rentabil decît sistemele clasice. Se prezintă, de asemenea, o serie de concluzii cu privire la demineralizarea unor ape care conţin urme de fenol.

Wolff, J. J. Chim. Ind., Génie Chim., **103**, nr. 4, mart. 1970, p. 429—434

DIVERSE

Tehnologie generală şi tehnologie mecanică în fabricaţia medicamentelor. I. Partea generală. Ţinînd seama de faptul că în literatură, conferinţe şi discuţii referitoare la industria farmaceutică mai există confuzii cu privire la folosirea unor termeni, ca: tehnologie farmaceutică, tehnică farmaceutică, tehnologie de fabricaţie farmaceutică etc., termeni care de multe ori sînt utilizaţi pentru înlocuirea cuvîntului „galenică" în articol, după o scurtă introducere istorică, se caută să se definească în mod general, dar amplu, noţiunile de: tehnică, tehnologie şi tehnologie de fabricaţie, precum şi a termenilor uzuali folosiţi în definirea tehnologia farmaceutică: tehnologia generală, tehnologia de fabricaţie farmaceutică „unit operations", „unit processes", aparatură, tehnica măsurării şi reglării, „pharmaceutical engineering".

Ritschel, W. A., Pharm. Ind., **32**, nr. 1, ian. 1970, p. 14—17.

Influenţa lubrifianţilor şi a filmelor superficiale asupra fenomenelor de oboseală la metale. Fenomenele de oboseală la metale pot fi favorizate de forţe cu acţiune alternantă, la adsorbţie, sau influenţate de medii care atacă din punct de vedere chimic, materialele.

În articol sînt discutate aceste două tipuri de oboseală,— oboseala de adsorbţie şi oboseala de coroziune —, precum şi testul de oboseală a lui Round. Pe baza rezultatelor obţinute se trage concluzia că oboseala unui material este cauzată de mai multe mecanisme care acţionează concomitent, şi nu de o proprietate a unui lubrifiant; nici proprietăţile unui metal şi tensiunii în metal nu sînt determinante pentru fenomenele de oboseală. Se pare că un rol îl au procesele chimice şi (sau) fizice, care influenţează lubrifiantul. De asemenea, s-a constatat că durata de oboseală este influenţată atunci cînd, la o suprafaţă metalizată, stratul metalic s-a desprins de materialul de bază şi s-a „dizolvat" în ulei, respectiv a trecut sub formă de dispersie coloidală de metal.

Röglsperger, L., Chem. Techn. Ind., **66**, nr. 3, febr. 1970, p. 69—71

REVISTA DE CHIMIE, organ al Ministerului Industriei Chimice şi al Consiliului Naţional al Inginerilor şi Tehnicienilor din Republica Socialistă România (C.N.I.T.). Revista este editată de Centrul de documentare al industriei chimice şi petroliere. Redacţia: Bucureşti, Bd. N. Bălcescu nr. 16, Sectorul I, telefon 16.78.78. Abonamentele pentru biblioteci, cabinetele tehnice, individuale se pot achita în numerar sau în contul nostru de virament: Centrul de documentare al industriei chimice şi petroliere, telefon 14.72.10/176, Bd. N. Bălcescu nr. 16, cont 040—301—14, Banca Naţională a Republicii Socialiste România, Filiala Sector I, Bucureşti. Tarif pentru întreprinderi: lei 160 anual. Tarif pentru abonamentele individuale: lei 30 anual. Preţul unui exemplar: lei 8. Taxele poştale plătite în numerar conform aprobării D.G.P. nr. 10/50/1968.

Tiparul executat la Întreprinderea poligrafică « ARTA GRAFICĂ », Calea Şerban Vodă nr. 133—135, Bucureşti

Index 43404

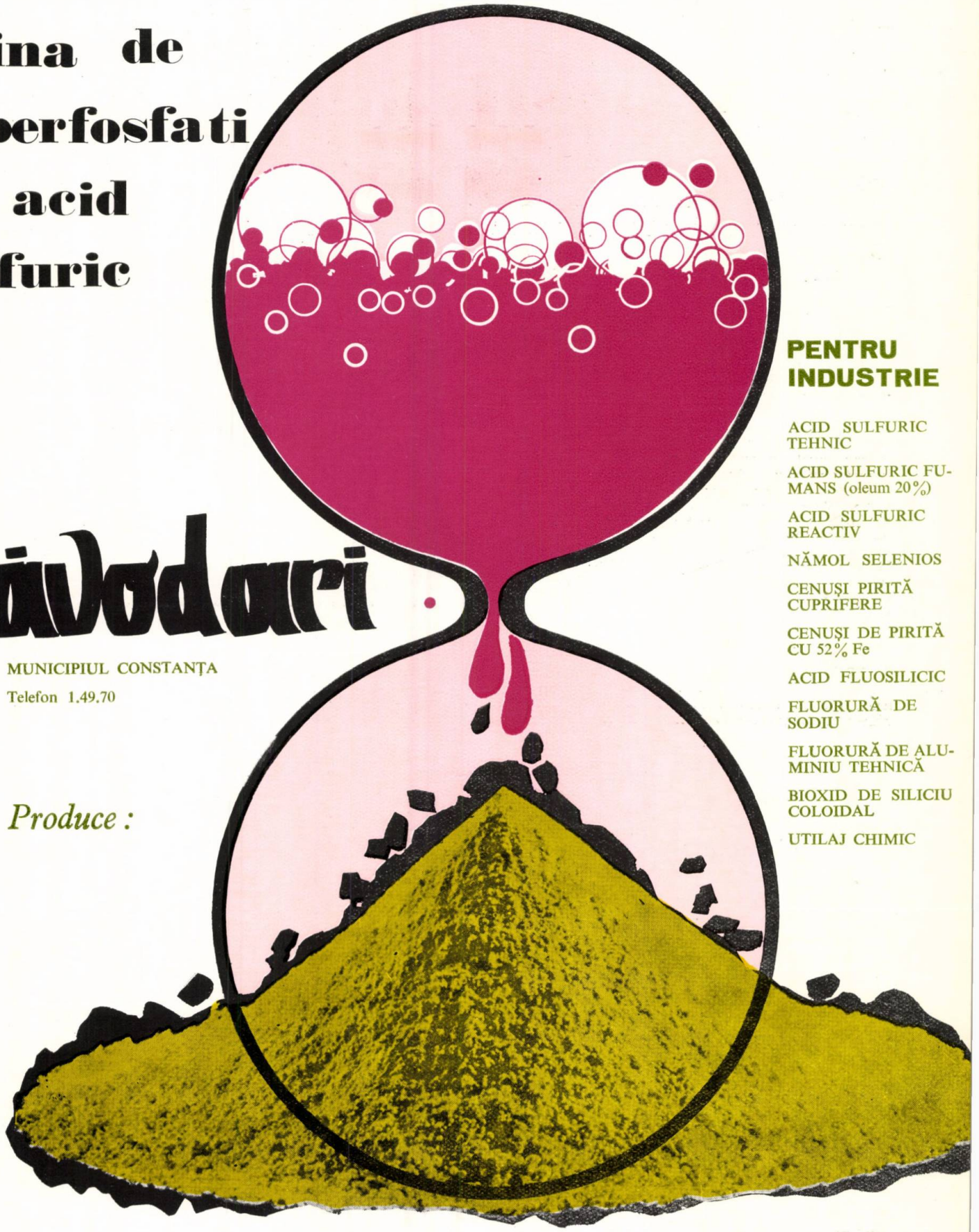
Uzina de superfosfati si acid sulfuric

Năvodari

MUNICIPIUL CONSTANȚA

Telefon 1.49.70

Produce :



PENTRU INDUSTRIE

ACID SULFURIC TEHNIC

ACID SULFURIC FUMANS (oleum 20%)

ACID SULFURIC REACTIV

NĂMOL SELENIOS

CENUȘI PIRITĂ CUPRIFERE

CENUȘI DE PIRITĂ CU 52% Fe

ACID FLUOSILICIC

FLUORURĂ DE SODIU

FLUORURĂ DE ALUMINIU TEHNICĂ

BIOXID DE SILICIU COLOIDAL

UTILAJ CHIMIC

PENTRU AGRICULTURĂ

Superfosfat pulbere — Superfosfat granulat

UZINA DE PRODUSE SODICE OCNA MUREȘ

OCNA MUREȘ • Str. Războieni nr. 1 • JUDEȚUL ALBA

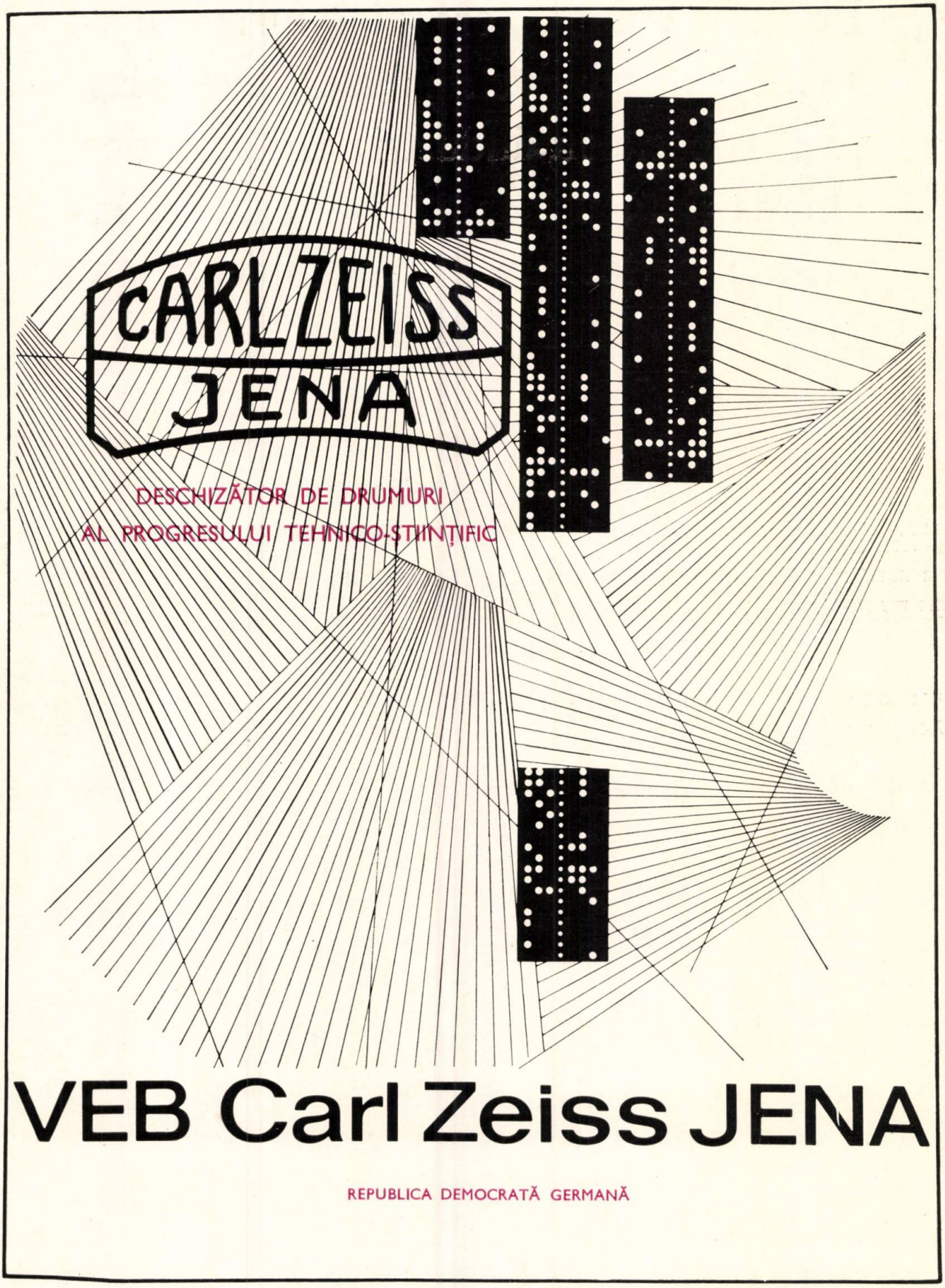
Livrează:

- Sodă calcinată grea, greutatea volumetrică 1 kg/l
- Sodă calcinată 98—99,5% Na_2CO_3
- Sodă caustică 96—98% NaOH
- Sodă caustică soluție 39—40% NaOH
- Bicarbonat de sodiu alimentar
- Bicarbonat de sodiu farmaceutic
- Silicat de sodiu solid 1/2
- Silicat de sodiu solid 1/3
- Silicat de sodiu lichid densitate relativă, d_4^{20} 1,36—1,38
- Silicat de sodiu lichid densitate relativă, 1,67—1,71
- Silicat de sodiu lichid densitate relativă, 1,39—1,43
- Silicat de sodiu lichid densitate relativă, 1,50—1,56
- Silicat de sodiu lichid densitate relativă, 1,47—1,50
- Clorură de calciu tehnică hidratată, 65—67%
- Clorură de calciu cristalizată

UPSOM

◇ Ionosil ◇ Sodil ◇ Carbonat de magneziu tehnic ◇ Carbonat bazic de magneziu farmaceutic
◇ Oxid de magneziu tehnic ◇ Oxid de magneziu farmaceutic

GRUPUL INDUSTRIAL DE CHIMIE TÎRNĂVENI



VEB Carl Zeiss JENA

REPUBLICA DEMOCRATĂ GERMANĂ

PUBLICOM

Produse chimice organice furnizate de I.C.I. pentru industria materialelor plastice, vopselelor, industria farmaceutică, chimia fină, alimentaţia animalelor, industria petrolului, petrochimie şi alte industrii.

Substanţe antioxidante "Topanol"

Metilamine, etilamine şi derivaţi

Mediu pentru transfer de căldură "Thermex"

Alcooli plastifianţi

„Aromasol" H (solvent aromatic)

Butanoli

Octilfenol şi terbutol

Dimetilformamidă

Oxid difenil

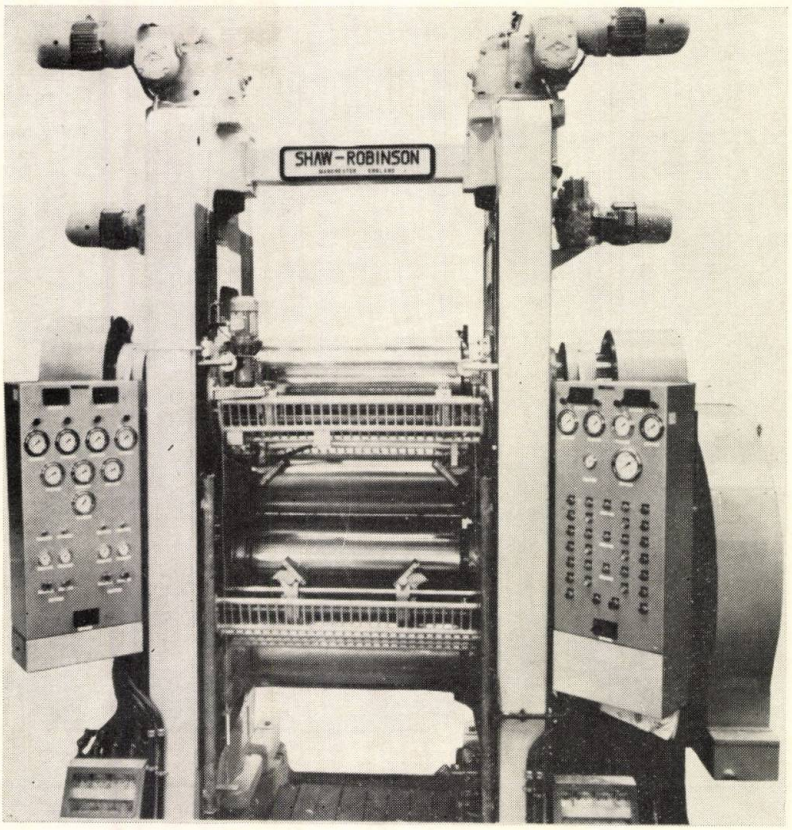
3 M6B şi 3 M 46 B

Informaţii suplimentare puteţi obţine de la:
Imperial Chemical Industries Limited
Heavy Organic Chemicals Division
Billingham Teesside, ENGLAND

Adăugaţi numărul de referinţă HH 28

PUBLICOM

CALANDRELE SHAW-ROBINSON
asigură un control superior al calităţii



Maşina din dreapta este un calandru pentru a produce material de izolare de 20" × 48" (508 × 1 219 mm) cu 4 cilindri suprapuşi în linie avînd o productivitate de 60 de yarzi pe minut (55 m/min).

şi iată cum...

ÎNCĂLZIRE ŞI RĂCIRE AUTOMATĂ A CILINDRILOR

Se pot livra atît cilindri cu cavitate interioară, cît şi cilindri cu perforaţii longitudinale. Temperaturile pe suprafaţa cilindrilor pot fi menţinute cu o exactitate de 1°C în domeniul pînă la 200°C în cazul cilindrilor cu perforaţii longitudinale folosind un sistem cu circulaţie de apă fierbinte, la înaltă presiune.

CORECŢIA CURBURII

Împreună cu o temperatură corectă a cilindrilor şi cu o înaltă stabilitate a maşinii, un control exact al grosimii este menţinut prin metode verificate de corecţie a curburii. Se oferă două sisteme: primul constînd din încovoierea cilindrilor dînd corecţie în ambele direcţii, iar al doilea folosind metoda deplasării transversale a axei longitudinale dînd corecţie numai într-o direcţie.

CONTROLUL AUTOMAT AL GROSIMII

Mecanismul mecanic pentru reglarea cilindrilor poate fi cuplat pentru controlul continuu al motoarelor de reglare a spaţiului între cilindri cu dispozitiv de măsurat grosimea cu izotopi (nip) asigurînd astfel în mod automat un control exact al grosimii.

Calandrele SHAW-ROBINSON sînt construite pentru orice sistem acceptat de dispunere a cilindrilor cu diametre de la 6" (150 mm) pînă la 36" (900 mm) şi lungimea cilindrilor de pînă la 100" (2 550 m).

FRANCIS SHAW **FRANCISSHAW**

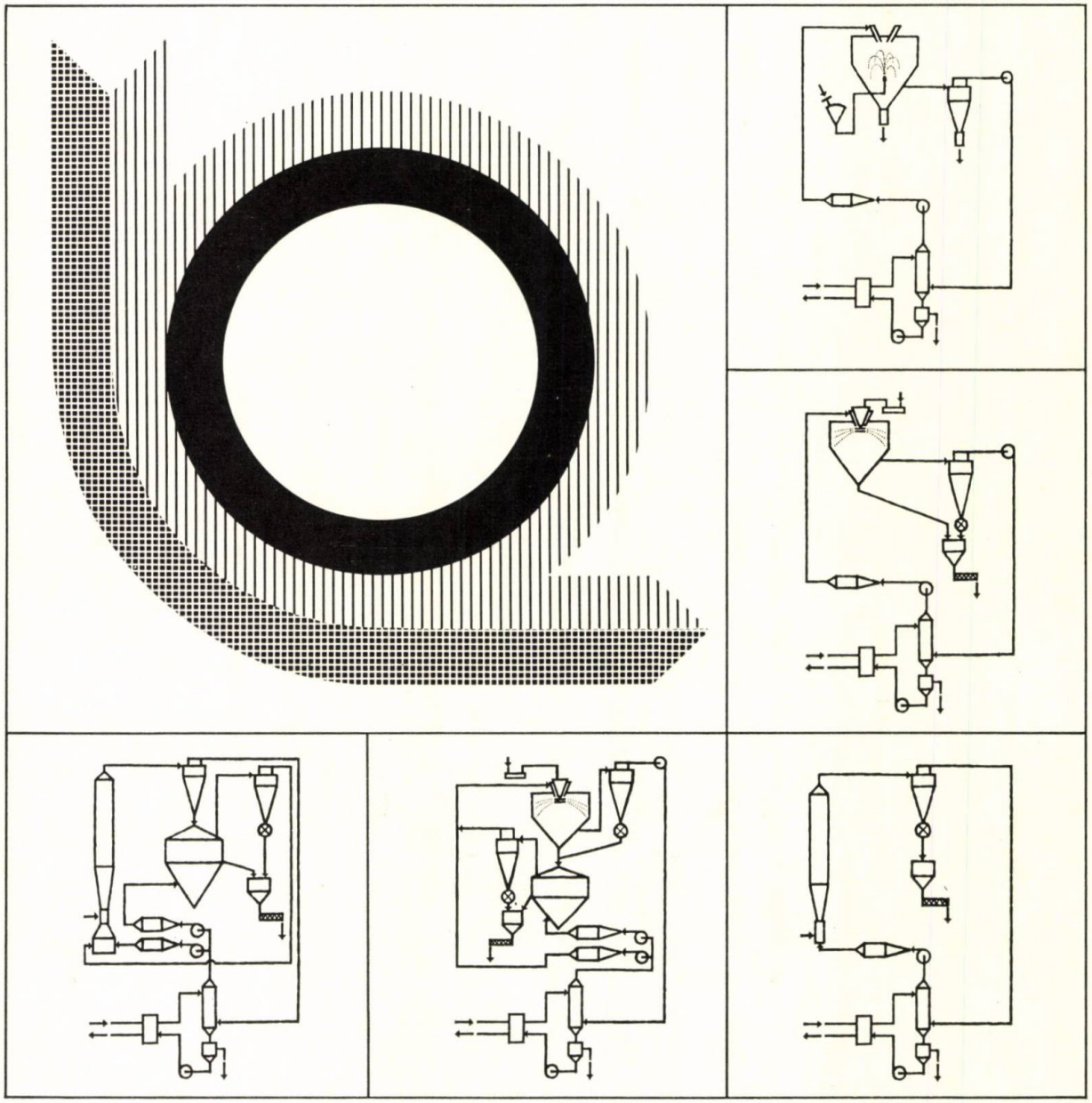
Specialişti în producerea echipamentelor pentru industria cauciucului şi materialelor plastice.

Maşini individuale, instalaţii complete şi proiecte pentru industria cauciucului şi materialelor plastice.
Îndelungata noastră experienţă în domeniul proiectării maşinilor pentru industria cauciucului şi materialelor plastice ne permite să furnizăm proiecte pentru instalaţii complete, inclusiv instalarea şi punerea în funcţiune. Vastele servicii ale firmei Francis Shaw pot fi obţinute în lumea întreagă.

Francis Shaw & Co Ltd.
Biroul de vînzări: Manchester, England
Telegrame: Calender Manchester. Tel.: 061—223 1313 Telex: 66—357
Birouri în Londra, Birmingham, Canada şi Olanda
Agenţi şi posesori de licenţe de fabricaţie, în lumea întreagă.

Advertisement code No. K-CC-1

Evaporarea și Recuperarea Solvenților



în Instalațiile de Uscare prin Pulverizare, Pneumatice și de Evaporare sub Vid

NIRO ATOMIZER

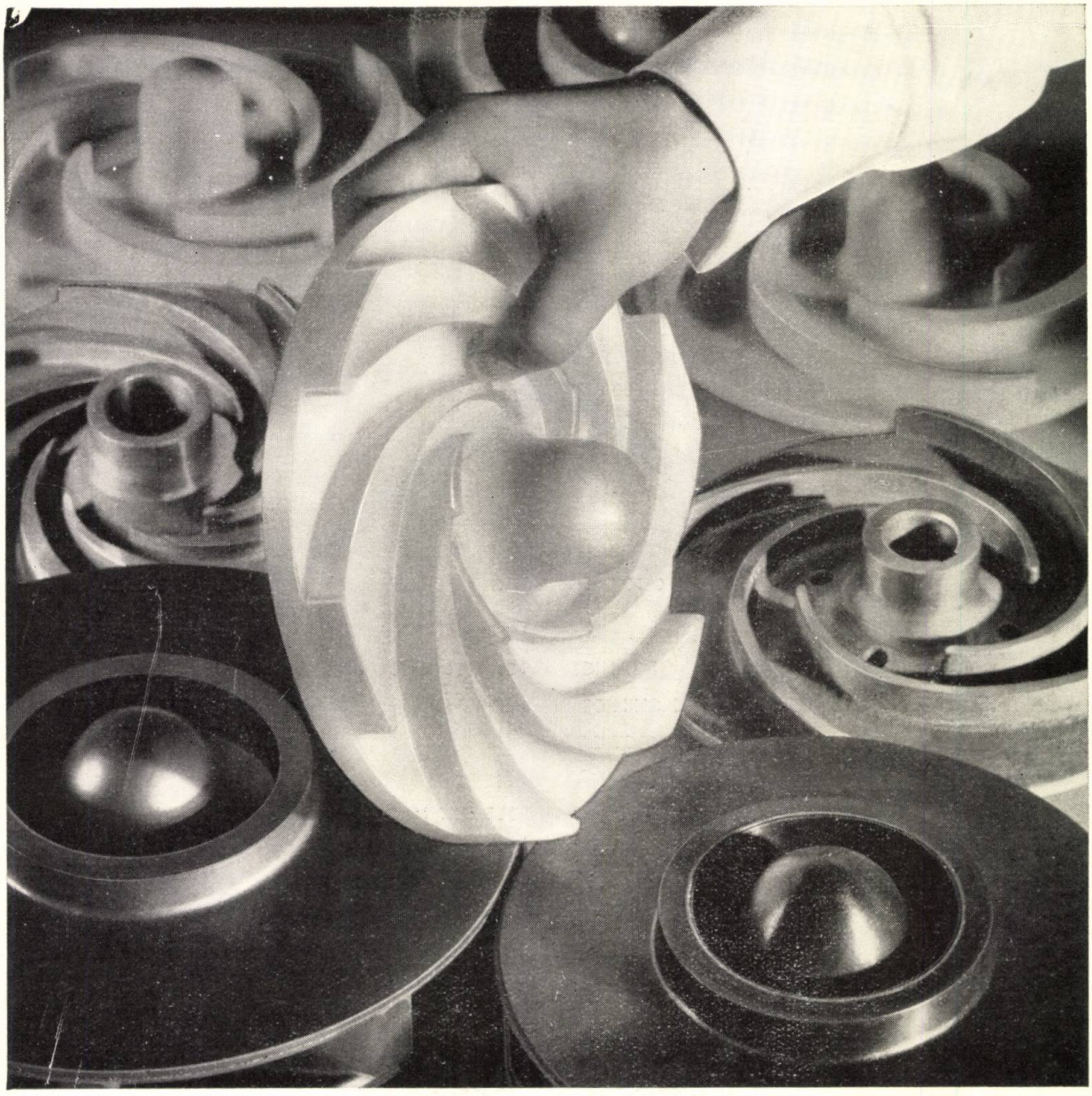
Niro Atomizer Ltd. . Copenhaga . Gladsaxevej 305 . DK-2860 Soeborg . Danemarca . Telef.: (01) 691011 . Telegr.: Atomniro . Telex: 5603

Noi exportăm:

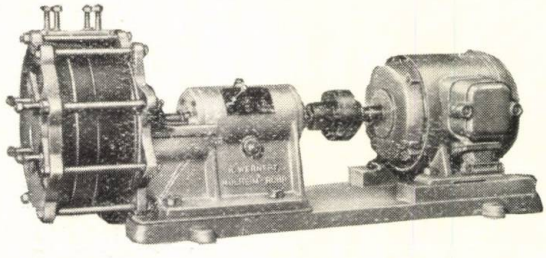
CHIMICALE ANORGANICE, ORGANICE ŞI PURE
ÎNGRĂŞĂMINTE CHIMICE
FUNGICIDE ŞI INSECTICIDE
COLORANŢI DE ANILINĂ
MATERIALE PLASTICE ŞI ARTICOLE DIN MASE PLASTICE
PARDOSELI, PIELE ARTIFICIALĂ
ARTICOLE DIN CAUCIUC
HÎRTIE FOTOGRAFICĂ

CHIMIMPORT

Ştefan Karadja 2 • SOFIA—BULGARIA
Adresa telegrafică: CHIMIMPORT SOFIA
Telex: 22521, 22522



Alegerea corectă este hotărîtoare!



În special în cazul transportului de acizi şi alte substanţe agresive. Alegerea judicioasă a materialului de fabricaţie în raport cu substanţele de transportat, conferă pompelor noastre toate calităţile necesare unei pompe de acizi. Pompele Wernert sînt apreciate de un cerc larg de beneficiari în întreaga lume.
Indicaţi tipul de substanţă care urmează să fie transportată şi noi alegem materialul optim pentru pompele D-voastră, ca, de, exemplu răşini fenolice, asplit presat, PVC, polipropilenă, polietilenă cu greutate moleculară mare sau alte materiale plastice moderne.
În anul 1928 am produs prima pompă din material plastic pentru transportul acizilor.

Şi de la această dată construim mereu noi tipuri, elaborăm noi proiecte. Spre exemplificare, prezentăm pompa noastră RCH 1000: este fabricată din polietilenă de joasă presiune, cu greutate moleculară mare.
Acest material este caracterizat printr-o deosebită rezistenţă la agenţi chimici şi rezistenţă mare la uzură. Specialiştii noştri merg în pas cu progresul rapid, deci în avantajul D-voastră. Vă punem la dispoziţie experienţa noastră pentru rezolvarea problemelor D-voastră. În acest fel puteţi realiza o scădere a preţului de cost şi o creştere a productivităţii.
Vă rugăm să ne scrieţi, şi noi vă vom răspunde imediat conform dorinţeler D-voastră.

H. WERNERT & Co. KG. — 433 Mülheim (Ruhr) R.F. a Germaniei

Aveţi probleme cu acizii?

WERNERT–PUMPEN

PUBLICOM

A 1259

O întreprindere cu activitate internațională

LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE LA GRANDE PAROISSE

Activitatea sa industrială și comercială cuprinde trei domenii:

PRODUCȚIE

Uzine pentru producția amoniacului, acidului azotic și azotatului de amoniu amplasate în nordul Franței (Waziers, Frais-Marais) și în vestul Franței (Montoir-de-Bretagne) : Amoniac — 210 000 t/an — Îngrășăminte cu azot — 140 000 t/an exprimat ca azot.

Capacitățile de producție vor crește prin intrarea în producție, în viitorul apropiat, a două instalații importante:

- Uzina de la Grandpuits, cu participarea firmei Société Chimique des Charbonnages (amoniac 330 000 t/an îngrășăminte cu azot simple — 170 000 t/an) ca azot;
- Instalație de îngrășăminte complexe, în asociație cu Péchiney—Saint Gobain (400 000 t/an produse de concentrație mare).

ENGINEERING

Un departament de Engineering specializat în procese de preparare a gazului de sinteză (amoniac, metanol, alcooli oxo), gaz de iluminat, gaze bogate în etilenă și procese de sinteză a amoniacului și a acidului azotic.

Activitatea internațională a firmei se reflectă în referințele privind industria din vestul Europei, din estul Europei, din America și Asia.

REFERINȚE PENTRU INSTALAȚII INDUSTRIALE DE HNO_3

Firma	Amplasarea	Capacitatea, t/zi HNO_3 100%	Data intrării în producție
DIA CHEMIE-AUSRUESTUNGUEN	Schwedt a/Oder R.D.G.	925	1968
TVORNICA DUSICNIH GNOJIVA	Kutina—Jugoslavia	810	1968
SOCIÉTÉ CHIMIQUE DES CHARBONNAGES	Mazingarbe—Franța	350	1968
MAȘINIMPORT	Craiova—România		
	Turnu-Măgurele—România	725	1969
		725	1969
SOCIÉTÉ DES ENGRAIS DE L'ILE DE FRANCE	Grandpuits—Franța	925	1970
POLIMEX (două linii)	Wloclawek—Polonia	1 800	1970
TECHNOIMPORT	Varna—Bulgaria	1 100	1971

De cinci ani, 30% din producția de HNO_3 din capacitățile noi instalate în uzine se obține pe baza procedeului GRANDE PAROISSE.

REFERINȚE PENTRU INSTALAȚII INDUSTRIALE DE NH_3

Firma	Amplasarea	Capacitatea t/zi NH_3	Data intrării în producție
SOCIÉTÉ DES ENGRAIS DE L'ILE DE FRANCE	Grandpuits—Franța	1 000	1969
TECHMASHIMPORT	Tcherkassy—U.R.S.S.	1 200	1970

CERCETARE ȘI DEZVOLTARE

- Un Departament de cercetare și dezvoltare pentru punerea la punct, fabricarea și vînzarea de catalizatori și site moleculare și pentru studierea de noi produse și procedee.
- Noile Procedee catalitice privind, în special, prepararea gazului de sinteză, a gazului de iluminat, a gazelor bogate în etilenă, a hidrogenului, a oxidului de carbon, producția amoniacului și a acidului azotic.

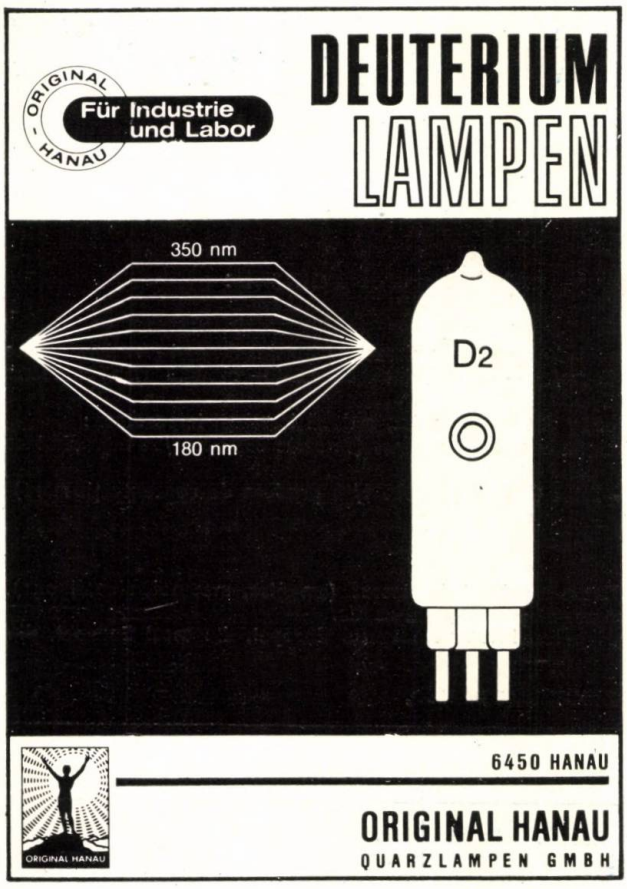
În special, firma GRANDE PAROISSE a pus la punct un procedeu pentru producerea hidrogenului și a amestecurilor hidrogen-oxid de carbon în orice proporție. Acest procedeu, datorită folosirii unor catalizatori speciali este deosebit de economic și foarte sigur în exploatare. Materiile prime utilizate sînt: gaze naturale, gaze de rafinărie și benzine.

- Firma SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE LA GRANDE PAROISSE, specializată în domeniul gazului de sinteză și al industriei azotului, atît în privința producției realizate în propriile sale uzine, cît și în punerea la punct a procedeelor și vînzarea lor, a pășit într-o etapă de diversificare, care se bazează, în cea mai mare parte pe munca de inovare întreprinsă în laboratoarele și birourile sale de studii.

SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE LA GRANDE PAROISSE

azote et produits chimiques

8, rue Cognacq—Jay, Paris 70 ◇ tel.: 555.44.30



PENTRU INDUSTRIE
ȘI LABORATOARE

LĂMPI DEUTERIUM

Lămpi Deuterium
pentru spectroscopii UV
Capacitatea de 30 W pînă la 150 W
Mare stabilitate,
intensitate înaltă,
durată lungă de funcționare

Vă rugăm cereți prospectele noastre detaliate

REPUBLICA FEDERALĂ A GERMANIEI
6450 HANAU

„Service" și asistență tehnică oferim în țară

PUBLICOM

DE CE RAIMONDI?

PENTRU CĂ

prin experiența noastră de peste 40 de ani, ne-am specializat în domeniul construcției de supape.

PENTRU CĂ

datorită nivelului calitativ superior este greu să se găsească supape mai bune pe piață.

PENTRU CĂ

avem o gamă largă de produse, care cuprind vane de pînă la 60 țoli conform normelor ASA, API, UNI și DIN, precum și supape fluture de pînă la 3 m. (Cereți cataloagele noastre complete aduse

PENTRU CĂ

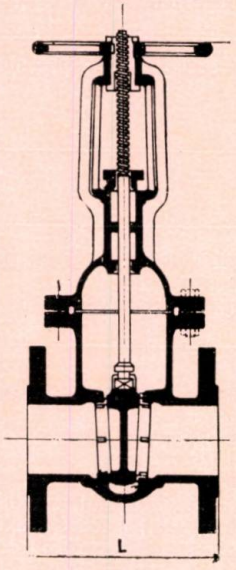
la zi). Prin organizarea noastră eficientă putem examina și rezolva cu ușurință toate problemele Dvs.

PENTRU CĂ

prin termenele noastre de livrare foarte scurte, vă putem garanta că toate supapele de uz curent se află pregătite în depozit.

PENTRU CĂ

prin prețurile noastre vă putem prezenta oferte capabile să facă față oricărei concurențe



VIZITAȚI-NE!

Veți găsi 700 de persoane la dispoziția Dvs.

OFFICINE FONDERIE
CARLO RAIMONDI 8C. ș.a.
20145 Milano — Via Prati, 9 — ITALIA

UZINA DE ALUMINIU SLATINA

1. BLOCURI DE ALUMINIU TEHNIC PRIMAR

(STAS 7607—66 și N.I. 4188—66)
Greutatea blocurilor: 16 și 22 kg.
Blocurile de aluminiu sînt destinate retopirii și turnării pieselor din aluminiu sau aliaje de aluminiu

2 SÎRMA LAMINATĂ (NII nr. 3724—66)

Sîrma laminată se obține prin turnare și laminare continuă pe instalații Properzi.
Calitatea aluminiului din care se fabrică sîrmă este în general din marca AIE cu compoziția conform STAS 7607—66.
La cerere se poate fabrica sîrmă de aluminiu laminată și din aluminiu electrolitic calitatea Al 99,5 sau Al 99,7.
Sîrma de aluminiu laminată se utilizează ca semifabricat la trefilare în vederea obținerii sîrmei de aluminiu pentru cabluri electrice.

3. ALIAJ SiAl (NII nr. 3725)

Aliajele SiAl fac parte din grupa siluminiului. Ele se livrează sub formă de blocuri de 16 și 22 kg greutate.
Aliajele SiAl se utilizează în turnătorii pentru turnarea pieselor sau ca prealiaj la elaborarea unor aliaje cu conținut mic de siliciu.

4. ALIAJUL ELOXABIL

Aliajul eloxabil este turnat sub formă de blocuri în greutate de 16 și 22 kg.
Aliajul eloxabil se utilizează la turnarea unor piese pretabile tratamentului de suprafață.

5. PLĂCI ȘI BARE DIN ALUMINIU (N.I. 4187—68)

Aceste produse se fabrică din aluminiu marca Al 99,5. La cerere se pot utiliza și alte calități de aluminiu la fabricarea plăcilor și barelor conform STAS 7607—66.
Plăcile se utilizează ca semifabricate în vederea fabricării tablei prin laminare.
Barele sînt utilizate ca semifabricate în vederea fabricării diverselor profile prin extruziune sau a sîrmei prin laminare.
Plăcile și barele se obțin prin turnare verticală semicontinuă.
Lungimea barelor și plăcilor din aluminiu va fi cuprinsă între 350 și 5 800 mm, conform dorinței beneficiarilor.

GRUPUL INDUSTRIAL DE ALUMINIU
SLATINA, JUDEȚUL OLT

acetonitril

CH_3CN

- Puritate, % min. 99
- Aciditate exprimată ca acid acetic, % max. 0,005
- Amoniac liber, p.p.m. (greutate) max. 6
- Apă, p.p.m. (greutate) max. 500
- Acrilonitril, p.p.m. (greutate) max. 500

SE ÎNTREBUINȚEAZĂ CA:

- Solvent în procesele de separare și extracție selectivă:
  - la separarea hidrocarburilor olefinice de cele parafinice, a aromatelor de nearomate, a butadienei de butene;
  - la extracția acizilor grași din uleiuri, a acizilor naftenici din fracțiuni petroliere.
- Stabilizator al cifrei octanice a benzinelor.
- Adaos pentru îmbunătățirea proprietăților uleiurilor lubrifiante.
- Materie primă la obținerea tricloracetonitrilului, a acetamidei.

PENTRU INFORMAȚII SUPLIMENTARE, SERVICIILE NOASTRE TEHNICE VĂ STAU LA DISPOZIȚIE.

CENTRALA INDUSTRIALĂ
DE PETROCHIMIE — PITEȘTI

COMBINATUL PETROCHIMIC — MUNICIPIUL PITEȘTI

Județul Argeș

Șoseaua Giurgiului nr. 127 — Telefon 14150, Telex: 018236